

# Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems

par

Moulay Ahmed SLIMANI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAITRISE  
AVEC MEMOIRE EN GÉNIE, DES ÉNERGIES RENOUVELABLES ET  
EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE  
M. SC. A.

MONTREAL, LE 07 NOVEMBRE 2019

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Moulay Ahmed Slimani, 2019



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**  
**CE MÉMOIRE OU THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉ**  
**PAR UN JURY COMPOSÉ DE :**

M. Ricardo Izquierdo, directeur de mémoire  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Sylvain Cloutier, président du jury  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Martin Bolduc,  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

**IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC**

**LE 16 OCTOBRE 2019**

**À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE**



## REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'aide de plusieurs personnes dont je dois les remercier chaleureusement.

Je remercie très sincèrement mon directeur de mémoire Ricardo Izquierdo, d'avoir fait confiance en moi en m'attribuant ce sujet passionnant, de son soutien financier, son ouverture et de m'avoir fourni les outils nécessaires à la réussite de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour ces qualités scientifiques et humaines. Ainsi de tout ce qui m'a appris le long de notre travail ensemble.

Je remercie les membres de laboratoire CoFaMic à l'UQAM qui m'ont formé et aidé, précisément Gwenaël Chamoulaud, Robichaud Alexandre et Galyna Shul.

Je tiens à remercier Normand Gravel, du laboratoire LACIME de l'ÉTS de son support au laboratoire.

Je remercie également les membres de mon groupe de recherche, spécialement Matthew, Olgu, Deepak, Shiva, Pendeng, Ahmed, Ndembi et Khadija de leur collaboration, leur amabilité, aussi pour le climat amical dont on a travaillé ensemble. Les nombreuses discussions que j'ai pu aborder avec chacun m'ont été précieuses.

Une dédicace spéciale à l'âme de mon cher père, un gros merci à ma chère mère de m'avoir appris le défi et la persévérance, à l'amour de ma vie, Meriem de sa confiance et de son soutien infaillible durant toutes ces années de mariage, mes trésors Amira, Malik et Jinane, mes frères Si Mohamed, Moulay Ali, ma belle-sœur Khadija, mes neveux et nièces et à toute ma famille. Finalement, je dois remercier le bon Dieu de m'avoir donné santé, énergie pour accomplir ce travail et aussi la force de ce que je suis.



# **Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems**

Moulay Ahmed SLIMANI

## **RÉSUMÉ**

Étant donné le contexte énergétique et environnemental actuel, les recherches dans le domaine photovoltaïque ne cessent de croître. Les cellules photovoltaïques (PV) en silicium dominent le marché mondial. Une des raisons qui limitent l'efficacité des cellules solaire à base de silicium, sont les pertes dues à la thermalisation, les cellules multijonctions représentent une solution pour corriger ces pertes, mais ils sont chers à fabriquer. C'est pourquoi la technique d'impression se distingue par rapport aux autres techniques conventionnelles comme étant une technique de basse température à faible coût, réalisable sur des dispositifs souples et avec une matière première illimitée. L'objectif de ce mémoire est de réaliser en premier lieu une cellule pérovskite par la technique d'impression Slot Die puis l'optimiser pour concevoir une cellule tandem à 4 bornes (4T) silicium/pérovskite. Une étude de simulation a été réalisée par le logiciel SETFOS (Semiconducting Emisive Thin Film Optics Simulation) en vue de comprendre et optimiser l'effet des différents paramètres, influent l'efficacité de la cellule pérovskite telle l'épaisseur, mobilité des porteurs de charges et les bandes d'énergies. Ensuite, une caractérisation de l'absorption des couches par Lambda 750 UV/Vis/NIR et aussi une analyse de diffractions des rayons X (XRD) ont été utilisées pour optimiser la température et le temps de recuit de la pérovskite. La dernière partie de ce travail été consacrée à l'étude de l'effet des différentes couches de la cellule pérovskite sur l'absorption de la cellule de silicium monocristallin, cette étude expérimentale a permis d'optimiser les couches de la cellule pérovskite et d'évaluer la faisabilité de la cellule tandem silicium/pérovskite.

**Mots-clés :** photovoltaïque, pérovskite, simulation, longueur de diffusion, mobilités des porteurs de charge, optimisation des couches, Cellule solaire tandem





# **Printed Perovskite Solar Cells and Perovskite Layers Optimization for Tandem Cells**

Moulay Ahmed SLIMANI

## **ABSTRACT**

Based on current energy and environmental context, research in the photovoltaic field is growing very fast. Silicon photovoltaic (PV) cells dominate the world market. One of the reasons limiting the efficiency of silicon-based solar cells are the losses due to thermalization. multi-junction cells represent a solution to reduce these losses, but they are expensive too. The printing technique, therefore represents a viable alternative for it is a low temperature and a low-cost technique. Moreover, it can be realized on flexible devices and with unlimited raw material. The objectives of this thesis are thus to firstly realize perovskite solar cells using the Slot Die printing technique and then to optimize it to optimize a 4-terminal (4T) tandem silicon/perovskite cell. A simulation study by SETFOS (Semiconducting Emission Thin Film Optics Simulation) was made to understand and optimize the effect of thickness, mobility of charge carriers and bands energy on the efficiency of the perovskite solar cell. Then, a characterization of the absorption coefficient of other layers inside the cells were made using Lambda 750 UV / Vis / NIR and X-ray diffraction technique (XRD) were used to optimize the temperature and the annealing time of the perovskite film. The last part of this work was reserved to the study of the effects of the layers of the perovskite cell on the absorption of the mono-crystalline silicon cell. This experimental study allowed us to optimize the layers of the perovskite solar cell and to evaluate the feasibility of having a perovskite/silicon tandem solar cell.

**Keywords:** Photovoltaic, perovskite, simulation, load carrier mobility, diffusion length, layer optimization, tandem solar cell.



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1     REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1     Historique.....	5
1.1     Effet photovoltaïque.....	6
1.2     Généralité sur les ondes électromagnétiques .....	7
1.2.1   Optique des surfaces planes .....	7
1.3     Jonction.....	11
1.3.1   Contact ohmique .....	11
1.3.2   Contact Schottky.....	12
1.3.3   Jonction p-n.....	13
1.4     Spectre solaire.....	14
1.5     Absorption de la lumière.....	15
1.6     Modélisation de la cellule photovoltaïque .....	16
1.7     Caractéristiques courant tension .....	19
1.8     Rendement de conversion .....	21
1.9     Rendement quantique externe.....	22
1.10   Pérovskite.....	23
1.11   Techniques d'impression des couches des cellules solaires .....	24
1.12   Cellule photovoltaïque pérovskite .....	28
1.13   Cellules tandem.....	32
1.14   Conclusion .....	37
CHAPITRE 2     METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....	39
2.1     Introduction.....	39
2.2     Simulation .....	39
2.3     Techniques d'analyse.....	45
2.3.1   Diffractions des rayons X (XRD) .....	45
2.3.2   Spectroscopie ultraviolet visible.....	47
2.4     Fabrications des couches minces .....	48
2.5     Caractérisation de la cellule solaire .....	50
2.6     Conclusion .....	51
CHAPITRE 3     ÉTUDE DE SIMULATION DE LA CELLULE SOLAIRE PÉROVSKITE .....	53
3.1     Introduction.....	53
3.2     Étude de la configuration photovoltaïque multicouche .....	53
3.3     Simulation de la cellule photovoltaïque.....	54
3.3.1   Effet des dérivés du fullerène et des cathodes sur le PCE .....	55
3.3.2   Effet du travail de sortie d'ITO sur le PCE.....	57

3.4	Optimisation de l'épaisseur des couches de la cellule pérovskite .....	58
3.4.1	Couche du transport des trous .....	59
3.4.2	Couche active.....	60
3.4.3	Couche du transport des électrons .....	62
3.4.4	Taux de recombinaison des charges .....	64
3.4.5	Mobilité électronique .....	66
3.4.6	Effet du BG de la pérovskite.....	67
3.5	Conclusion .....	69
CHAPITRE 4 OPTIMISATION DES COUCHES DE LA CELLULE PÉROVSKITE ..		71
4.1	Introduction.....	71
4.2	Optimisation de la couche pérovskite .....	71
4.2.1	Optimisation de la température de recuit .....	71
4.2.2	Optimisation du temps de recuit .....	74
4.3	Optimisation des épaisseurs des couches de la cellule pérovskite.....	78
4.3.1	Couche pérovskite.....	78
4.3.2	Couche PEDOT:PSS.....	79
4.3.3	Couche C60.....	80
4.4	Conclusion .....	81
CHAPITRE 5 FABRICATION DE LA CELLULE PÉROVSKITE ET OPTIMISATION DE LA COUCHE PÉROVSKITE POUR LA CELLULE TANDEM.....		83
5.1	Introduction.....	83
5.2	Réalisation de la cellule pérovskite.....	83
5.2.1	Fabrication de la couche HTL.....	83
5.2.2	Fabrication de la couche active.....	86
5.2.3	Fabrication des couches d'ETL et de l'électrode métallique.....	87
5.2.4	Mesure de l'efficacité de conversion .....	88
5.3	Optimisation de la couche pérovskite pour la cellule tandem .....	90
5.3.1	Conception de la cellule tandem .....	92
5.3.2	Effet de l'épaisseur pérovskite sur la structure tandem .....	92
5.3.3	Effet de l'épaisseur pérovskite sur les paramètres de la cellule Si .....	95
5.3.4	Effet combiné de la pérovskite et des autres couches sur la structure tandem .....	96
5.4	Conclusion .....	99
CONCLUSION.....		103
RECOMMANDATIONS ET TRAVEAUX FUTURS .....		105
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		106

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Rendement de quelques configurations de cellules PV par Slot Die.....32
Tableau 3.1	Paramètre de la couche pérovskite pour la simulation de la cellule PV ....55
Tableau 3.2	PCE de différentes configurations .....57
Tableau 5.1	Paramètres des cellules pérovskites fabriquées sur substrats courts.....85
Tableau 5.2	Paramètres des cellules pérovskites en fonction de l'épaisseur.....89
Tableau 5.3	Taux de chute de l'efficacité de la cellule Si après dépôt de pérovskite ...94



## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Illustration de l'effet photovoltaïque .....6
Figure 1.2	Rayon incident, réfléchi et transmis.....7
Figure 1.3	À gauche le coefficient de transmission T et de réflexion R, à droite T du verre, ITO, ZnO et du Si .....10
Figure 1.4	Niveaux d'énergie d'un contact ohmique de type n, entre métal et semiconducteur, de gauche à droite, avant et après contact .....12
Figure 1.5	Caractéristique I(V) d'une diode Schottky et d'un contact ohmique .....13
Figure 1.6	Diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre .....14
Figure 1.7	La distribution spectrale du rayonnement solaire .....15
Figure 1.8	Modélisation de la cellule photovoltaïque .....17
Figure 1.9	Effet des résistances Rs et Rp sur le FF Tirée de (Jäger et al., 2014).....18
Figure 1.10	Caractéristique (I-V) .....19
Figure 1.11	FF en fonction du Voc pour des matériaux d'indices n=1,1.5 et 2.....21
Figure 1.12	Structure hybride de la pérovskite .....24
Figure 1.13	Illustration de quelques techniques d'impressions de la pérovskite .....26
Figure 1.14	Technique Screen printing Tirée de.....28
Figure 1.15	L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années ...29
Figure 1.16	Configuration multicouche .....30
Figure 1.17	De gauche à droite la configuration p-i-n et n-i-p d'une cellule solaire ....30
Figure 1.18	Cellule tandem silicium/pérovskite, a) architecture 4T, b) architecture 2T .....34
Figure 1.19	Efficacité de la cellule tandem en fonction du BG de la pérovskite .....35
Figure 1.20	L'effet de du BG de la pérovskite dans une configuration tandem .....36

Figure 2.1	Simulation SETFOS, OLED et cellule solaire photovoltaïque.....	40
Figure 2.2	Illustration de la diffraction des rayons X.....	46
Figure 2.3	Système Spin Coater (salle blanche UQAM) .....	49
Figure 2.4	Système Slot die (UQAM).....	50
Figure 2.5	Illustration de la mesure électrique de la cellule pérovskite .....	51
Figure 3.1	Configuration de la cellule PV pérovskite .....	53
Figure 3.2	Diagramme de bande d'énergie pour la configuration inverse .....	56
Figure 3.3	Effet du travail de sortie d'ITO sur PCE .....	58
Figure 3.4	Effet de l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS sur Jsc, Voc, FF et PCE...59	
Figure 3.5	Caractéristique J-V en fonction de l'épaisseur de la PEDOT:PSS .....	60
Figure 3.6	Effet de l'épaisseur de la pérovskite .....	61
Figure 3.7	Caractéristique J-V en fonction de l'épaisseur de la pérovskite .....	62
Figure 3.8	PCE et Jsc en fonction de l'épaisseur de C60 .....	63
Figure 3.9	Efficacité optique pour C60 en fonction de l'épaisseur.....	64
Figure 3.10	L'effet du taux de recombinaison sur le PCE et Jsc .....	65
Figure 3.11	La caractéristique J-V en fonction du taux de recombinaison .....	66
Figure 3.12	PCE et FF en fonction de la mobilité des trous .....	67
Figure 3.13	Effet de la variation du BG sur le Voc, FF, Jsc et PCE .....	68
Figure 4.1	Images du microscope optique du film pérovskite (a, b et c), images du SEM avec un grossissement de 4k (d, e et f) .....	72
Figure 4.2	Absorption de la couche pérovskite en fonction de la température du recuit .....	73
Figure 4.3	XRD de la couche pérovskite en fonction de la température de recuit.....	74
Figure 4.4	Absorption de la couche pérovskite en fonction du temps du recuit .....	76
Figure 4.5	Spectre XRD de la couche pérovskite en fonction de temps de recuit .....	77



Figure 4.6	Absorption de la couche pérovskite en fonction de l'épaisseur.....	79
Figure 4.7	Absorption de la couche de PEDOT:PSS en fonction de l'épaisseur.....	80
Figure 4.8	Absorbance des couches C60 en fonction de l'épaisseur .....	81
Figure 5.1	Défauts d'impression par Slot Die sur substrat court .....	84
Figure 5.2	Masque photolithographie (Dessin Autocad) .....	86
Figure 5.3	Effet du temps de recuit sur la couche pérovskite a) $t=0$ , b) 25 mn, c) 50 mn, d) 75 mn et e) 90 mn.....	87
Figure 5.4	(1) masque d'évaporateur thermique, (2) les cellules pérovskites fabriquées sur substrat long par Slot Die .....	87
Figure 5.5	Caractéristiques J-V en fonction de l'épaisseur de pérovskite .....	89
Figure 5.6	Architecture de la cellule pérovskite.....	90
Figure 5.7	Absorbance totale 1-R (ligne grise en pointillé), EQE de la pérovskite (en bleue), EQE silicium (en rouge), EQE totale ligne grise continue).....	91
Figure 5.8	Caractéristique J-V du Si sans et avec pérovskite .....	93
Figure 5.9	Écart de l'efficacité du Si avant et après dépôt de pérovskite .....	94
Figure 5.10	Les paramètres Voc, Jsc, FF et PCE, avant et après dépôt de pérovskite..	95
Figure 5.11	Absorption totale des couches PEDOT:PSS, pérovskite, C60 et le Poly-Ink HC déposées sur substrat ITO .....	97
Figure 5.12	Caractéristique J-V de Si après dépôt des couches PEDOT, pérovskite, C60 et le Poly-Ink HC.....	98
Figure 5.13	Efficacité et taux de chute du PCE de Si, après dépôt des couches de la cellule pérovskite .....	99



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

### Abréviations

A	Accepteur
BG	Band Gap
D	Donneur
EQE	Extern Quantum efficiency
ETL	Electron Transport Layer
FF	Facteur de forme
GES	Gaz à effet de serre
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTL	Hole Transport Layer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OE	Onde électromagnétique
OLED	Organic Light-Emitting Diode
PCE	Power Conversion Efficiency
PV	Photovoltaïque
SETFOS	Semiconducting Emisive Thin Film Optics Simulation
WF	Work Function
XRD	X-Ray Diffraction
ZCE	Zone de charge d'espace
ECDM	The Extended Correlated Disorder Model

**Éléments chimiques**

Ag	Argent
AgBr	Bromure d'argent
AgCl	Chlorure d'argent
Al	Aluminium
Au	Or
Br	Brome
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Anthracène
C <sub>60</sub>	Fullerène
CaTiO <sub>3</sub>	Pérovskite
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	Methylammonium lead halide
Cl	Chlore
CO <sub>2</sub>	Gaz carbonique
Cs	Césium
DMF	N,N-diméthylformamide
H <sub>2</sub> O	Molécule d'eau
I	Iode
ITO	Oxyde d'indium-étain
MoO <sub>3</sub>	trioxyde de molybdène
O <sub>2</sub>	Oxygène
O <sub>3</sub>	Ozone
Pb	Plomb
PCBM	(6,6)-phényl-C <sub>61</sub> -butanoate de méthyle

PEDOT: PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate

Si Silicium

TiO<sub>2</sub> Dioxyde de titane

ZnO Oxyde de Zinc



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

### Électrique

$e$	Charge de l'électron	C
$I_{ph}$	Photon-courant	A
$I_s$	Courant de saturation	A
$I_{sc}$	Courant de court-circuit	A
$J_{sc}$	Densité de court-courant	A/cm <sup>2</sup>
$R_p$	Résistance parallèle	$\Omega$
$R_s$	Résistance série	$\Omega$
$T$	la température	K
$V$	Tension polarisation appliquée	V
$V_{oc}$	Tension de circuit ouvert	V
$\mu_e$	Mobilité des électrons	Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\mu_h$	Mobilité des trous	Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\tau$	Durée de vie	s
$\Omega$	Conductivité électrique	( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup>
$E$	Champ électrique	V/m
$J_n$	Densité de courants des électrons	A/cm <sup>2</sup>
$J_p$	Densité de courants des trous	A/cm <sup>2</sup>

### Autres

$K_b$	Constante de Boltzmann	J/K
$h$	Constante de Planck	J.s
$K$	Indice complexe de réfraction	
$n$	Indice de réfraction	
$R$	Réflectance	
$T$	Transmittance	
$\lambda$	longueur d'onde	nm
$\Theta_c$	Angle incidence	°
$\Theta_i$	Angle critique	°





## INTRODUCTION

Dans les dernières années, la demande énergétique mondiale a augmenté sans cesse à cause de l'accroissement de la population et aussi de la croissance économique des pays émergents. La consommation énergétique mondiale est couverte principalement par les énergies d'origines fossiles (pétrole, gaz, charbon). Cette dépendance est responsable des émissions des gaz à effet de serre (GES) qui causent le réchauffement climatique.

L'énergie solaire est une source d'énergie illimitée, sans aucune émission des GES. Elle constitue la ressource énergétique la plus abondante et de plus, elle est relativement bien répartie sur terre, chaque mètre carré reçoit en moyenne une puissance de 342 W. L'énergie solaire représente une meilleure alternative d'utilisation d'énergie propre. Elle pourrait être exploitée selon deux techniques principales : thermique ou voltaïque. L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique issue d'une conversion directe du rayonnement solaire. C'est une énergie inépuisable et non polluante, elle pourrait être installée dans n'importe quelle région et son utilisation ne nécessite que peu d'entretien régulier. C'est une technique applicable dans plusieurs secteurs, elle a comme avantages (El Jouad, 2016) :

- le coût : l'énergie deviendra presque gratuite une fois le prix des équipements est amorti;
- l'autonomie : avec la technologie de stockage d'énergie, le système photovoltaïque constitue un réseau autonome;
- la quantité : l'énergie photovoltaïque est illimitée;
- l'écologie : l'énergie permet de diminuer les émissions des GES.

L'énergie solaire photovoltaïque est une technique qui répond efficacement aux enjeux énergétiques et environnementaux, et représente une approche réaliste qui favorise le développement durable. La technologie photovoltaïque est basée sur certains matériaux semi-conducteurs. Actuellement, ce sont les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin qui dominent le marché du photovoltaïque. Le silicium a profité de plusieurs décennies de développement ce qui a rendu sa technologie plus mature et la durée de vie moyenne de ses panneaux dépassent au moins 20 ans. Cependant, l'efficacité maximale du

silicium est limitée et parmi les raisons de cette limite on trouve les pertes par thermalisation. Celles-ci sont dues à l'absorption de photons dont l'énergie est plus grande que celle de la bande interdite (BG) du silicium. Pour réduire ces pertes par thermalisation, une des stratégies utilisées est de fabriquer des cellules multijonctions (constituées de cellules de bandes interdites différentes). Ces cellules sont juxtaposées de manière à ce que les jonctions ayant des BG plus grands soient situées à l'avant, ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la cellule sur une plage plus large du spectre solaire. Cependant, les techniques conventionnelles utilisées pour fabriquer les cellules multijonctions sont coûteuses, ce qui limite grandement leurs utilisations à grande échelle. Une des solutions pour diminuer ces coûts de fabrication est la technique d'impression à partir de solution. Celle-ci consiste à fabriquer par impression une cellule polymère ou autre à grande bande d'énergie au-dessous d'une cellule de silicium. Cette technique permet d'augmenter l'efficacité de conversion de la cellule tandem silicium /cellule imprimée et de diminuer les coûts de fabrication de la cellule multijonction.

L'objectif de ce mémoire est de fabriquer des cellules solaires pérovskite par la technique d'impression Slot Die, puis d'optimiser les épaisseurs des couches pérovskites pour les cellules tandem silicium/pérovskite dans le but d'améliorer leur efficacité.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres, dans le premier nous introduisons un aperçu historique de la technique photovoltaïque, une description du fonctionnement de la cellule solaire, les facteurs agissants sur sa caractéristique I-V et sur son efficacité  $\eta$ . On aborde aussi les techniques d'impressions des cellules solaires organiques puis nous clôturons ce chapitre par une description de la structure tandem pérovskite ces performances et caractéristiques.

La méthodologie expérimentale est abordée au deuxième chapitre, elle fait référence aux techniques de simulation, de fabrication, d'optimisation et de caractérisation utilisées dans ce mémoire.

Le troisième chapitre, couvre l'étude de simulation de la cellule solaire pour comprendre le rôle des différents facteurs agissant sur sa performance, tels que : le choix du matériau, l'effet de l'épaisseur, la densité de courant, spectre d'absorption et le taux de recombinaison.

Le quatrième chapitre sera consacré en premier lieu à l'optimisation de la température et du temps de recuit de la pérovskite. Ensuite, nous abordons l'optimisation des épaisseurs des couches de la cellule PV en nous basant sur l'absorbance spectrale optique. En effet, cette partie a principalement comme objectif la conception de la cellule pérovskite avec de meilleures performances.

Finalement, les différents résultats de réalisations de la cellule PV à base de la pérovskite et aussi de l'optimisation de la structure tandem silicium/pérovskite ainsi que toutes les caractérisations effectuées seront présentées au chapitre 5.



## CHAPITRE 1

### REVUE DE LITTÉRATURE

#### 1.1 Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. Il a expérimenté ce phénomène en éclairant des électrodes de platines recouvertes de chlorure ou de bromure d'argent (AgCl-AgBr) dans un liquide, il a constaté la présence d'un photo-courant (Spanggaard & Krebs, 2004). Smith et Adam ont été les premiers à rédiger des rapports sur la photoconductivité du matériau sélénium respectivement en 1873 et 1876. En 1905, Albert Einstein a expliqué le phénomène photoélectrique ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de physique en 1921. L'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) est le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée respectivement par Pochettino en 1906 et par Volmer en 1913 (Alem-Boudjemline, 2004). En 1954, les chercheurs de Bell Laboratoire ont développé pour la première fois une cellule solaire inorganique avec une efficacité de 4% (Chodos, 2009; Spanggaard & Krebs, 2004). En 1958, Hoffman électronique réalise des cellules photovoltaïques avec une efficacité de 9 %, puis 2 ans plus tard, elle réalise des cellules photovoltaïques efficaces de 14 % (El Jouad, 2016). À la fin des années cinquante, les photorécepteurs à base des composés organiques sont largement utilisés dans des systèmes d'imagerie. Aussi, il a été découvert dans les années 60 que certains colorants usuels tels que le bleu de méthylène possèdent des propriétés semi-conductrices (Alem-Boudjemline, 2004). De plus, l'effet photovoltaïque a été constaté dans plusieurs molécules biologiques telles que les carotènes, les chlorophylles et les porphyrines (Spanggaard & Krebs, 2004). L'intérêt scientifique et le potentiel commercial ont multiplié les recherches dans le domaine du photovoltaïque. L'efficacité de conversion des cellules solaires s'améliore au fil des années jusqu'à ce que le rendement des cellules solaires cristallines atteigne 24 %. Aujourd'hui, les cellules solaires à base du silicium (Si) dominent le marché des cellules photovoltaïques avec leur plus grande efficacité et de leur grande stabilité. Le développement qui a connu la technologie photovoltaïque à base de silicium a fait diminuer grandement les coûts de production et le marché mondial du PV a augmenté considérablement au cours des 20 dernières

années. Une des solutions pour réduire encore les coûts et augmenter l'efficacité est d'associer le silicium avec la pérovskite dans une configuration tandem capable d'offrir des rendements élevés. En effet, la pérovskite avec sa bande interdite variable peut se coupler facilement avec le silicium. La technologie des cellules pérovskites est attrayante pour plusieurs raisons, technologie à basse température, faible coût, dispositifs souples, matière première variée.

Malgré les avancées et les progrès spectaculaires, la photovoltaïque organique-inorganique est toujours à la phase de recherche et développement en laboratoire. Cependant, le défi de la commercialisation de cette technologie dépendra essentiellement du développement de procédé à faible coût et aussi d'un meilleur rendement de conversion.

### 1.1 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui permet la conversion de l'énergie lumineuse en électricité, à travers un matériau semi-conducteur responsable du transport des charges électriques comme illustré à la figure 1.1.

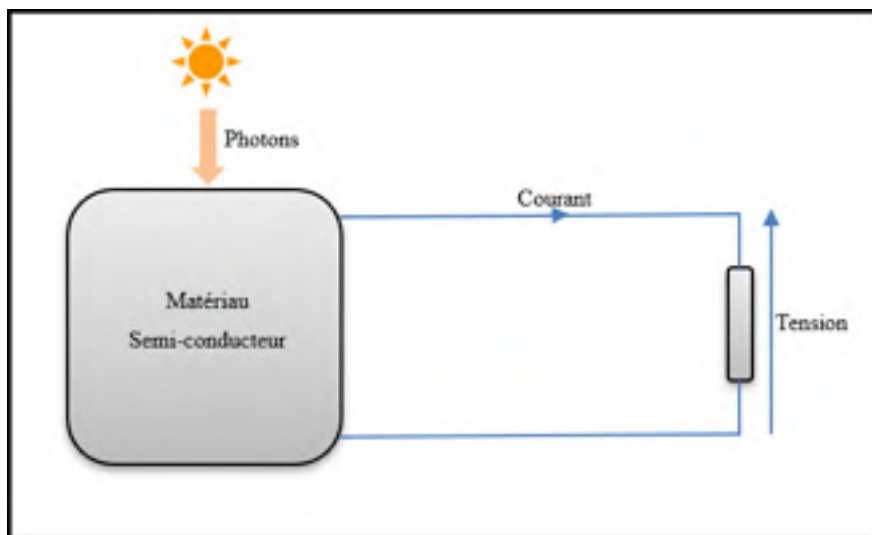


Figure 1.1 Illustration de l'effet photovoltaïque

## 1.2 Généralité sur les ondes électromagnétiques

Une des formes pour propager l'énergie dans l'espace est le rayonnement électromagnétique, qui peut être décrit sous la forme ondulatoire ou corpusculaire. Une onde électromagnétique (OE) est en effet un phénomène résultant d'une propagation couplée du champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{H}$ . La lumière est donc une onde électromagnétique et sa longueur d'onde représente le domaine visible.

### 1.2.1 Optique des surfaces planes

Tout rayon incident qui frappe une surface plane peut donner naissance à un rayon réfléchi ayant le même angle d'incidence et aussi à un rayon transmis (Figure 1.2) ce qui peut être décrit par l'équation de réfraction de Snell-Descartes (1.1).

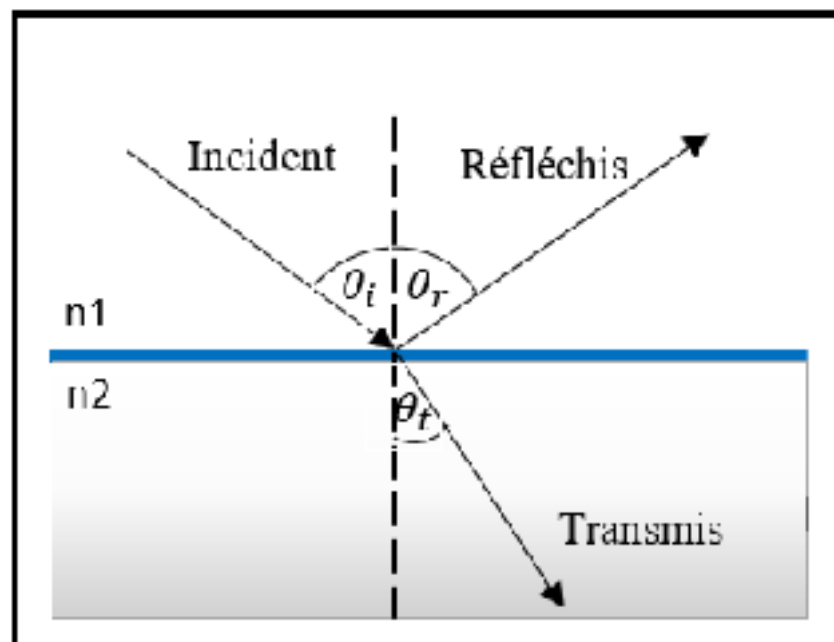


Figure 1.2 Rayon incident, réfléchi et transmis

La loi de Snell-Descartes peut s'écrire :

$$n_1 \sin\theta_i = n_2 \sin\theta_t \quad (1.1)$$

Cependant, il faut tenir compte de la polarisation perpendiculaire et parallèle de la lumière, ce qui va nous permettre d'écrire les équations de Fresnel pour les deux polarisations. Pour la polarisation perpendiculaire, l'équation de Fresnel peut s'écrire selon l'équation (1.2).

$$t_s = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)_s \quad (1.2)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos\theta_i}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \quad (1.3)$$

$$r_s = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)_s \quad (1.4)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos\theta_i - n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \quad (1.5)$$

Avec le s qui désigne Senkrecht en allemand veut dire perpendiculaire. De la même manière, on peut avoir les équations pour la polarisation parallèle.

$$t_p = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)_p \quad (1.6)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos\theta_i}{n_1 \cos\theta_t + n_2 \cos\theta_i} \quad (1.7)$$

$$r_p = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)_p \quad (1.8)$$



$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad (1.9)$$

Or, l'intensité est proportionnelle au carré du champ électrique et pour une lumière non polarisée la réflectivité et la transmittance sont calculées en considérant la moyenne des deux polarisations comme exprimée dans les équations (1.10) et (1.11).

$$R = \frac{1}{2} (r_s^2 + r_p^2) \quad (1.10)$$

$$T = \frac{1}{2} (t_s^2 + t_p^2) \quad (1.11)$$

La figure 1.3 à gauche représente à la fois les coefficients de transmission et de réflexion en fonction de l'angle d'incidence pour le verre. Cependant, pour la figure 1.3 à droite elle représente le coefficient de transmission en fonction de l'angle d'incidence pour le verre, l'ITO, ZnO et Si. On constate dans cette figure que le coefficient de transmission décroît quand l'indice de réfraction augmente. Nous constatons aussi que l'effet de l'angle d'incidence sur la transmittance est plus important à partir de l'angle de 40°. Aussi la chute du coefficient de transmittance devient prononcée au voisinage de l'incidence normale.

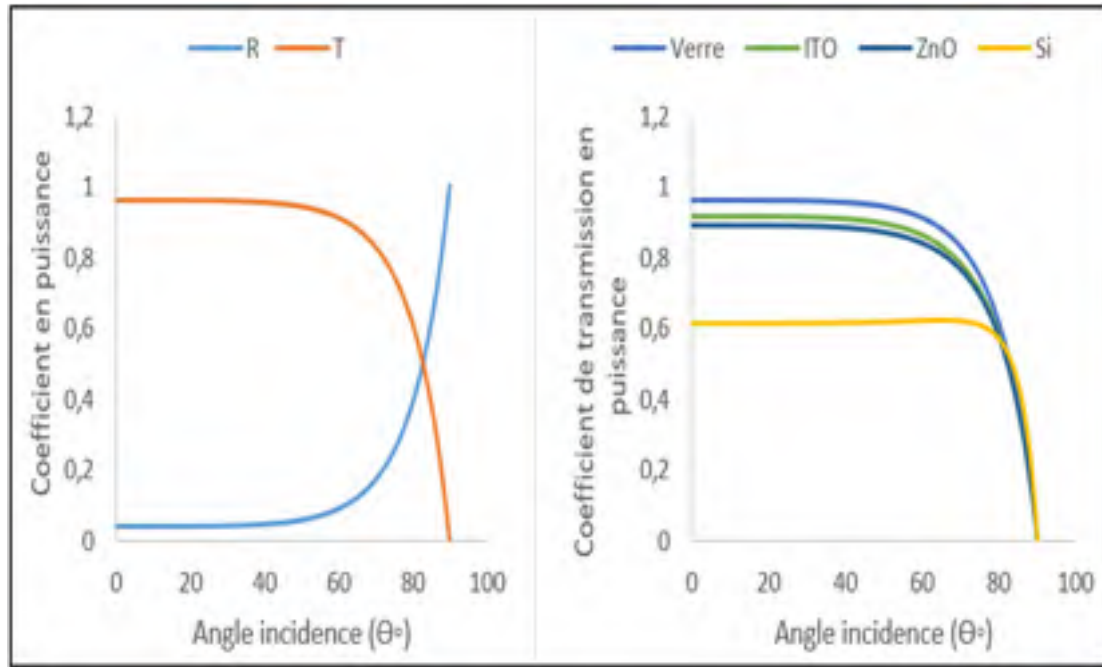


Figure 1.3 À gauche le coefficient de transmission T et de réflexion R, à droite T du verre, ITO, ZnO et du Si

Pur une incidence normale  $\theta_i = 0$  l'équation 1.10 devient,

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.12)$$

Vu la conservation de l'énergie, on peut écrire,

$$R + T = 1 \quad (1.13)$$

On déduit que :

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1.14)$$

Pour le cas d'une interface air-verre  $R = 0.04$ , c.-à-d. que seulement 4 % de la puissance incidente est réfléchiée, cependant lorsqu'on passe à un milieu plus réfringent comme le silicium  $n = 4.3$ ,  $R = 0.38$  on constate que presque 40 % de lumière a été réfléchiée, ce résultat est important dans le choix de l'interface dans l'ingénierie de fabrication des cellules solaires. Or, pour une incidence normale, la loi de Snell-Descartes s'écrit si  $n_1 > n_2$  et  $\theta_i$  est supérieur à un angle critique  $\theta_c$ .

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.15)$$

Aucune lumière ne sera transmise, elle est totalement réfléchiée. C'est une conséquence capitale de la loi de Snell-Descartes essentielle dans le choix des matériaux lors de la réalisation de la cellule solaire.

### 1.3 Jonction

Dans toutes les configurations de cellules solaires organiques inorganiques, une ou plusieurs couches minces sont interposées entre les électrodes métalliques. Le contact métal semiconducteur joue un rôle important dans le transfert de charges. Le type de matériau et la position du niveau de Fermi de semiconducteur par rapport à l'électrode métallique définissent la nature de contact. Plusieurs phénomènes se manifestent à l'interface métal semiconducteur les plus connus, sont le contact ohmique et le contact Schottky.

#### 1.3.1 Contact ohmique

Le contact entre un semiconducteur et un métal peut donner un contact ohmique de type-n lorsque le travail de sortie de ce dernier  $\phi_m$  est inférieur à celui du semiconducteur  $\phi_{sc}$  comme illustrée à la figure 1.4. Une fois les deux matériaux en contact, les électrons diffusent du métal vers le semiconducteur pour atteindre l'équilibre thermodynamique c.-à-d. l'égalisation des niveaux de Fermi des deux matériaux, ce qui crée à l'interface une zone d'accumulation en porteurs majoritaires trous dans le type n. Cette zone reste de faible épaisseur à cause de la

mobilité de charges dans les deux sens, sans qu'il y ait une formation de barrière de potentiel (Derbal, 2009). Le courant de ce contact obéit à la loi d'ohm et la courbe du courant-tension est linéaire.

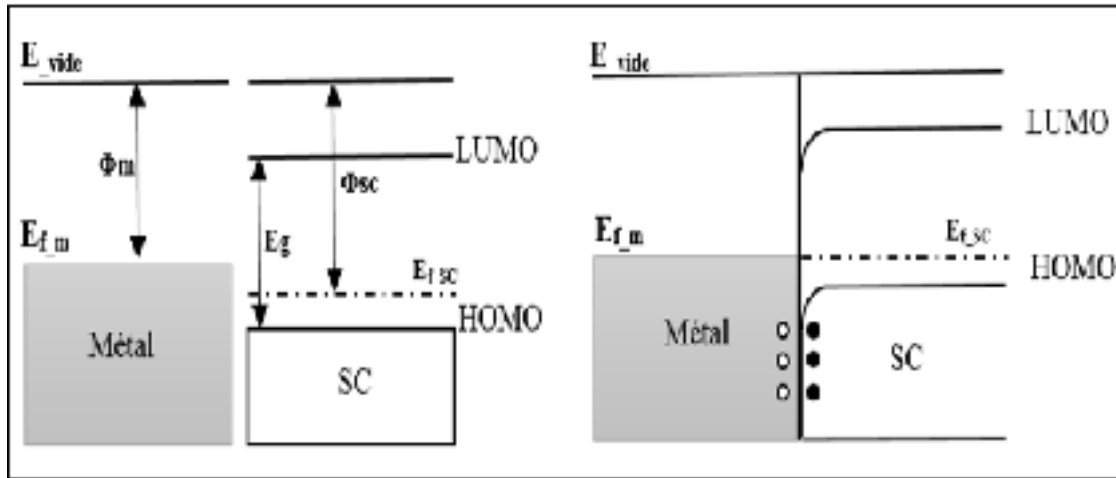


Figure 1.4 Niveaux d'énergie d'un contact ohmique de type n, entre métal et semiconducteur, de gauche à droite, avant et après contact  
Adapté de (Derbal, 2009)

Inversement, pour le cas d'un semiconducteur de type p, le contact ohmique est obtenu lorsque le travail de sortie du métal  $\phi_m$  est supérieur à celui du semiconducteur  $\phi_{sc}$ , les électrons de valence diffusent du semiconducteur vers le métal, jusqu'à alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. La caractéristique courant-tension  $I(V)$  est linéaire et obéit à la loi d'Ohm.

### 1.3.2 Contact Schottky

De même un contact Schottky de type n se réalise quand le travail de sortie du métal  $\phi_m$  est supérieur à celui du semiconducteur  $\phi_{sc}$ , inversement, pour le contact Schottky de type p, le travail de sortie du métal  $\phi_m$  est inférieur à celui du semiconducteur  $\phi_{sc}$ . Au moment du contact de ces deux matériaux, les électrons diffusent du métal vers le semiconducteur ou l'inverse jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient alignés, ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Contrairement au contact ohmique, la caractéristique courant-tension  $I(V)$  n'est pas linéaire comme présenté à la figure 1.5.

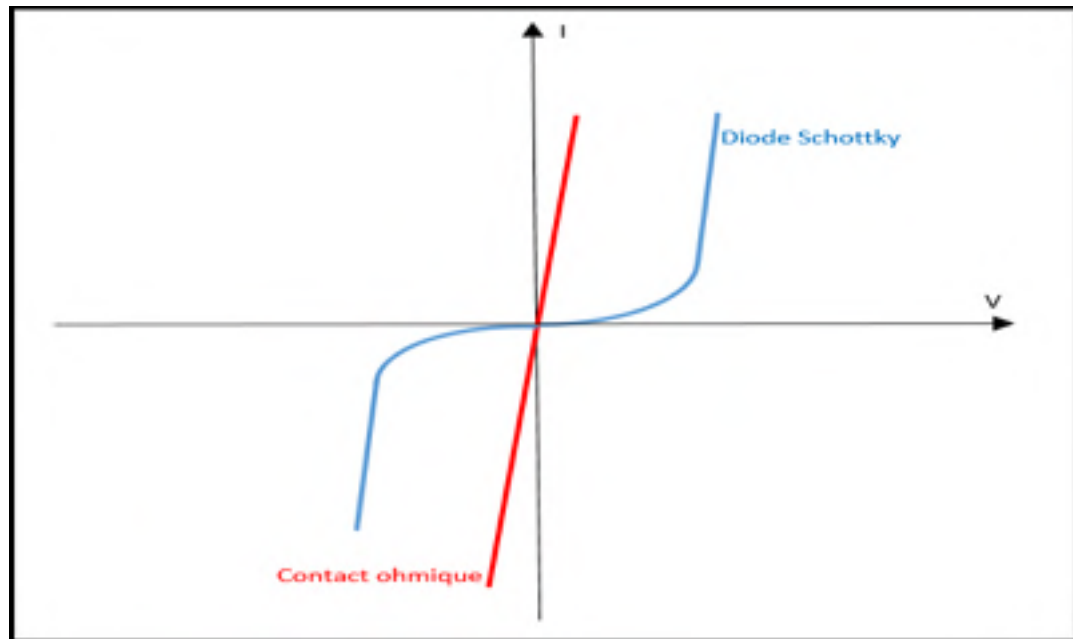


Figure 1.5 Caractéristique  $I(V)$  d'une diode Schottky et d'un contact ohmique

### 1.3.3 Jonction p-n

C'est une structure qui résulte d'un contact entre deux zones de matériaux semiconducteurs, une zone dopée n (électrons majoritaires) et l'autre dopée p (trous majoritaires), les deux régions sont électriquement neutres. Dès la mise en contact des deux régions, un flux d'électrons et des trous diffuse respectivement vers la zone p et n, pour uniformiser la distribution des concentrations des porteurs dans la structure. Une zone de déplétion appelée aussi zone de charge d'espace (ZCE) d'épaisseur  $W$  (figure 1.6) est formée de chaque côté de l'interface. Un champ électrique  $\vec{E}$  est créé dans la zone de déplétion, dirigée de la région de type n vers la région de type p. Ce champ va créer une barrière de potentiel qui va empêcher les porteurs électrons et trous de diffuser respectivement vers la région p et la région n (Verrier, 2017).

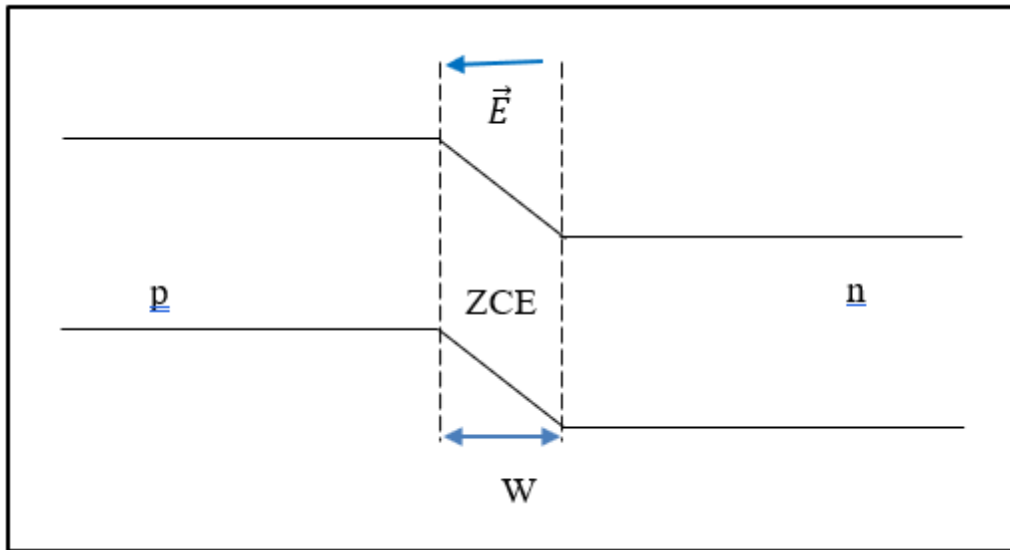


Figure 1.6 Diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre

#### 1.4 Spectre solaire

Le soleil est considéré comme un corps noir. Il absorbe la totalité des radiations électromagnétiques et émet en conséquence des radiations de toutes énergies y compris dans le domaine visible. L'intensité maximale du spectre solaire est située à 500 nm (figure 1.7). Le soleil rayonne dans l'espace en ultraviolet (UV), lumière visible et infrarouge (IR), et ces émissions couvrent tout le spectre électromagnétique. Cependant, l'atmosphère joue le rôle d'un filtre pour protéger la terre des émissions dangereuses (Malherbe, 2019). Plusieurs facteurs influent le spectre solaire (Fahrenbruch & Bube, 2012) :

1. Diffusion de Raleigh responsable de la couleur bleue du ciel;
2. Absorption par l'oxygène ( $O_2$ ), azote ( $N_2$ ) et le ozone ( $O_3$ );
3. Diffusion des aérosols;
4. Réfraction due aux variations de l'indice de réfraction avec la température et la pression.

L'intensité du rayonnement solaire est réduite sur terre à cause des pertes causées par l'absorption atmosphérique, cette perte d'énergie est appelée la masse d'air (AM). La désignation de AM0 correspond à la masse d'air qui arrive au-dessus de l'atmosphère,

cependant AM1.5 correspond à un spectre solaire sous un angle d'inclinaison de  $48.2^\circ$  par rapport au zénith, équivalent à un flux énergétique de puissance de  $1000 \text{ W/m}^2$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Grâce à des lampes associées à des lentilles, le spectre solaire à la surface de la Terre est simulé en laboratoire (Verrier, 2017) ce qui permet de reproduire le spectre AM1.5 utilisé comme un standard industriel dans la caractérisation des cellules solaires.

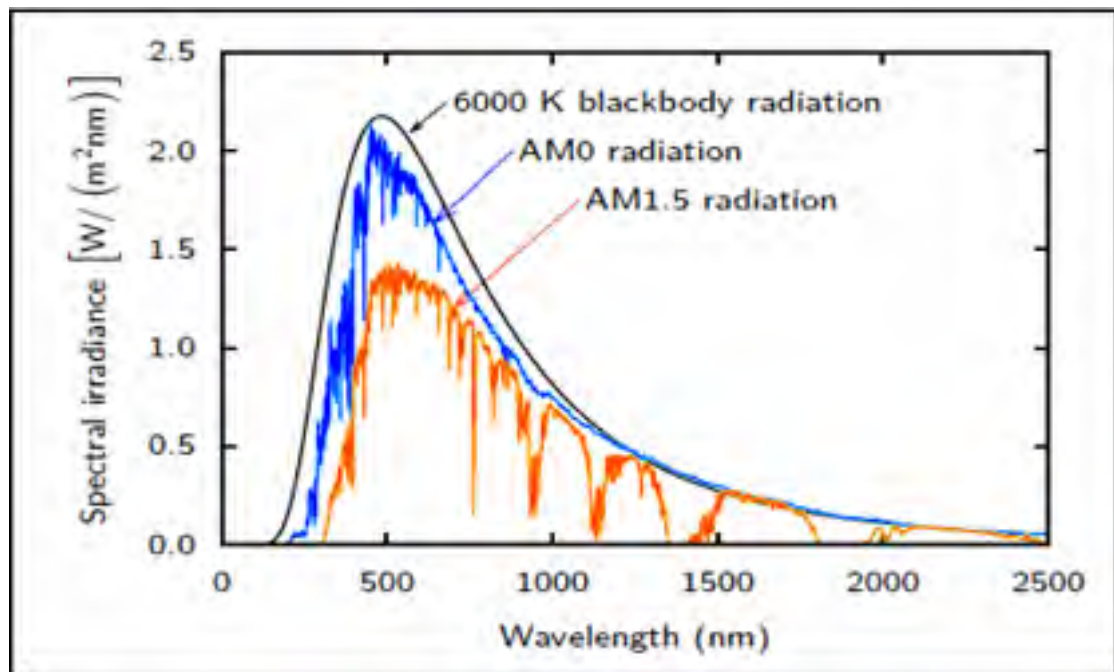


Figure 1.7 La distribution spectrale du rayonnement solaire  
Tirée de (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014)

## 1.5 Absorption de la lumière

Le principe fondamental des cellules solaires repose sur le phénomène de l'absorption. Les cellules solaires sont conçues pour convertir les rayons solaires absorbés en énergie électrique. La lumière absorbée par le matériau semiconducteur permet de créer des paires électrons-trous qui vont se séparer sous l'effet du champ électrique de la jonction p-n, ensuite ces charges sont transportées vers les électrodes puis collectées. En effet, pour avoir un rendement plus élevé, le matériau devrait avoir un coefficient d'absorption plus élevé et un faible coefficient de réflexion. De plus, pour tout faisceau lumineux qui traverse un matériau solide d'épaisseur  $l$ ,

donne naissance à un faisceau transmis selon la loi Beer-Lambert donnée par l'expression 1.16 :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (1.16)$$

$I_0$  : Faisceau incident,

$\alpha$  : Coefficient d'absorption,

$l$  : l'épaisseur du matériau.

La transmittance et l'absorbance T et A sont exprimées comme suit :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (1.17)$$

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10}(T) \quad (1.18)$$

La densité optique est donnée par :

$$DO = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (1.19)$$

$$DO = 0.43 \alpha . l \quad (1.20)$$

La densité optique exprimée à l'expression 1.20 est une grandeur qui mesure la diminution de l'intensité du faisceau lumineux lors de son passage dans un matériau absorbant. Elle dépend essentiellement du coefficient d'absorption  $\alpha$  et de l'épaisseur de matériau.

## 1.6 Modélisation de la cellule photovoltaïque

La modélisation de la cellule photovoltaïque dépend du choix du circuit électrique équivalent. Plusieurs modèles mathématiques sont utilisés pour modéliser le comportement non linéaire



des jonctions semiconductrices. Parmi ces modèles, on trouve le modèle à une diode et celui de deux diodes (Gergaud, Multon, & Ahmed, 2002, august). La figure 1.8 représente la modélisation de la cellule photovoltaïque par le modèle à une seule diode. Le flux lumineux est modélisé par la source de courant, tandis que les résistances série  $R_s$  et parallèle (shunt)  $R_p$  représentent les résistances parasites de la cellule photovoltaïque.

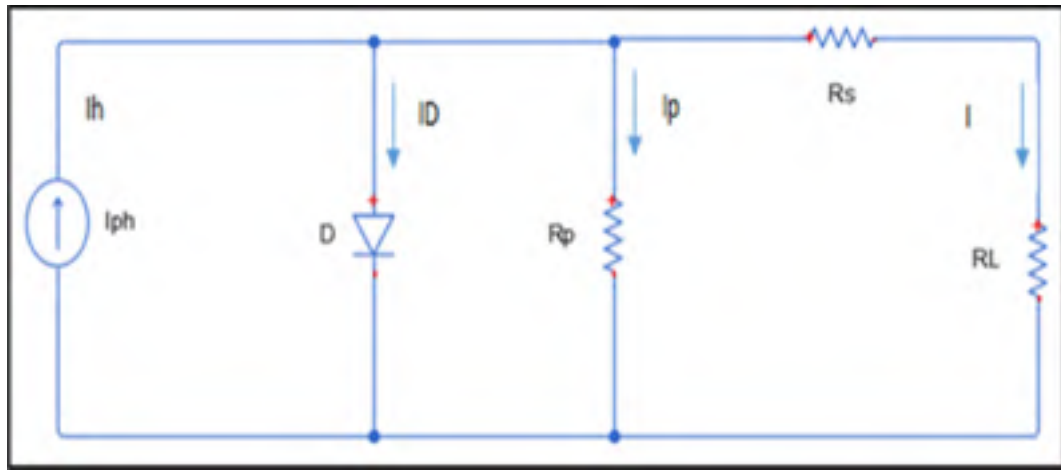


Figure 1.8 Modélisation de la cellule photovoltaïque

La résistance  $R_s$  modélise la résistance du matériau et des contacts ohmiques lorsque la cellule est connectée à un circuit externe, tandis que  $R_p$  modélise la résistance due à la recombinaison des porteurs à la fois à l'interface donneur /accepteur (D/A) et aussi à l'interface des électrodes (Brousse, 2004). Pour un facteur de forme (Fill Factor FF) élevé,  $R_s$  devrait être négligeable et  $R_p$  infini comme on peut le constater dans la figure 1.9. Les résistances  $R_s$  et  $R_p$  données par les expressions 1.21 et 1.22 sont déduites à partir de la caractéristique I-V en prenant les pentes inverses respectivement au point  $V_{oc}$  et  $I_{sc}$ .

$$R_s = \left( \frac{dV}{dI} \right)_{V_{oc} (I=0)} \quad (1.21)$$

$$R_p = \left( \frac{dV}{dI} \right)_{I_{sc} (V=0)} \quad (1.22)$$

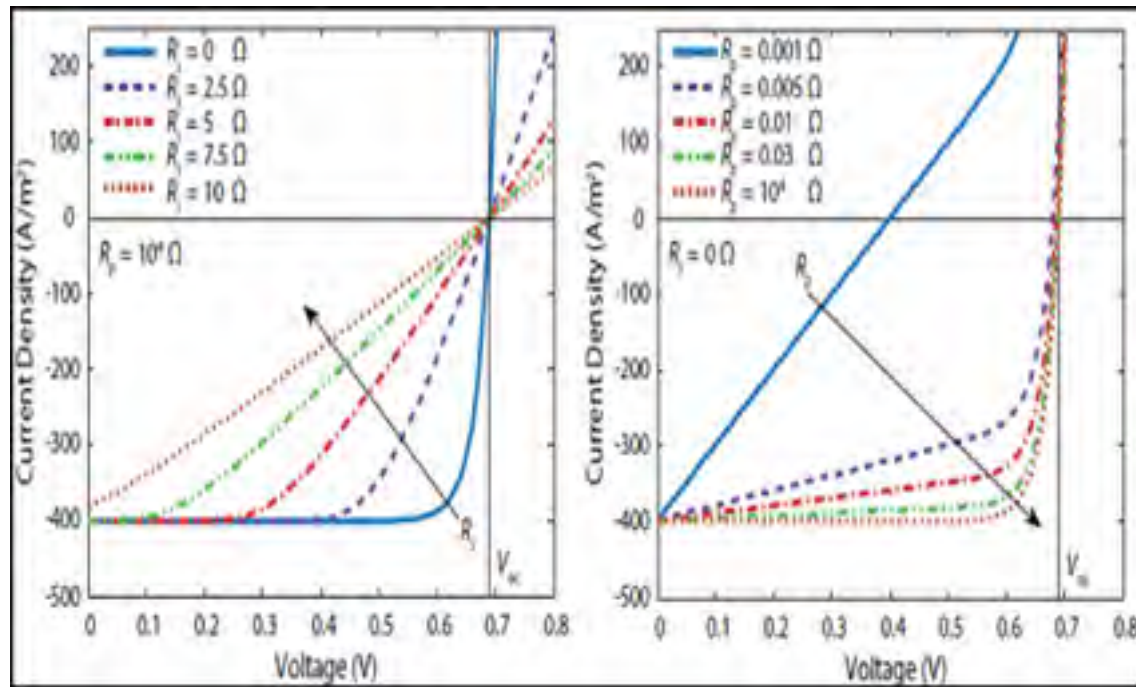


Figure 1.9 Effet des résistances  $R_s$  et  $R_p$  sur le FF  
Tirée de (Jäger et al., 2014)

Lorsque la cellule photovoltaïque est sous éclaircissement, le courant total  $I$  est donné par la formule 1.23 :

$$I = I_s \left( e^{\frac{eV}{K_b T}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (1.23)$$

Où :

$I_s$  : le courant de saturation (A),

$e$ : charge élémentaire ( $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C),

$K_b$  : constante de Boltzmann ( $K_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J. K<sup>-1</sup>),

$T$ : température (K°),

$V$  : tension de polarisation appliquée en (V),

$I_{ph}$ : le photo-courant (A).

## 1.7 Caractéristiques courant tension

La cellule solaire est habituellement caractérisée par la caractéristique courant-tension  $I(V)$  dans le noir et sous illumination, elle possède la caractéristique d'une diode. Sous éclairage, la caractéristique  $I(V)$  (figure 1.10) permet de déterminer quelques paramètres photovoltaïques de la cellule solaire tels que la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ), le facteur de remplissage et le rendement de conversion  $\eta$ .

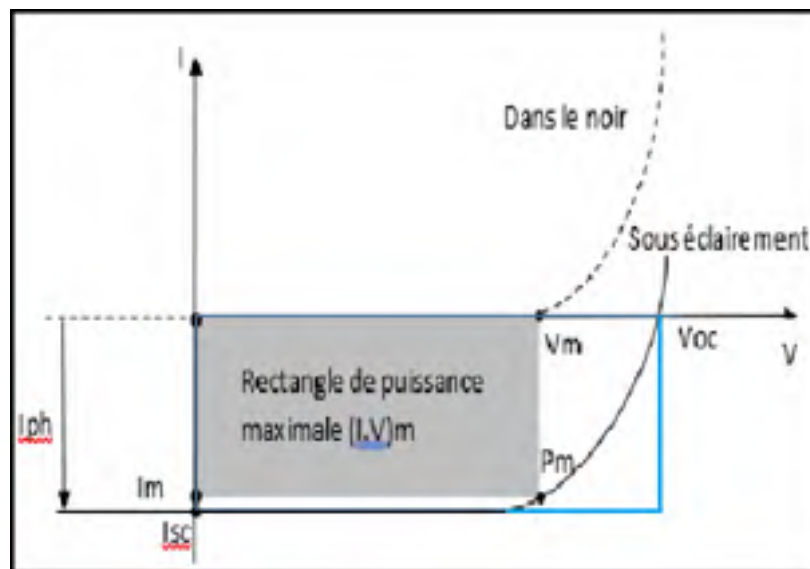


Figure 1.10 Caractéristique (I-V)

- courant de court-circuit : désigne le courant maximal  $I_{sc}$  circulant dans la cellule solaire quand ces bornes sont court-circuitées (tension nulle). Il dépend de la densité du flux incident des photons et aux propriétés optiques de la cellule solaire;
- tension de circuit ouvert : c'est la tension maximale  $V_{oc}$  que peut fournir la cellule pour un courant nul, elle correspond à la tension de polarisation directe, elle est influencée par le type du matériau de la cellule et les électrodes, elle est donnée par l'expression 1.24;

$$V_{oc} = \frac{K_b T}{e} L_n \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.24)$$

- facteur de forme (FF) : représente le ratio entre la puissance maximale  $J_{max} \cdot V_{max}$  produite par la cellule solaire et le produit de  $J_{sc} \cdot V_{oc}$  c.-à-d. le rapport des aires des deux rectangles le gris et le clair (figure 1.10), le facteur de remplissage est donné par l'expression 1.25.

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.25)$$

Si on assume que la cellule solaire se comporte comme une diode idéale, le facteur de remplissage peut s'écrire selon l'expression 1.26 (Jäger et al., 2014):

$$FF = \frac{eV_{oc} - L_n(eV_{oc} + 0.72K_bT)}{eV_{oc} + K_bT} \quad (1.26)$$

En considérant  $voc$  comme étant l'expression 1.27

$$voc = \frac{V_{oc} \cdot e}{K_bT} \quad (1.27)$$

Le facteur de remplissage est donné par l'expression simplifiée 1.28

$$FF = \frac{voc - L_n(voc + 0.72)}{voc + 1} \quad (1.28)$$

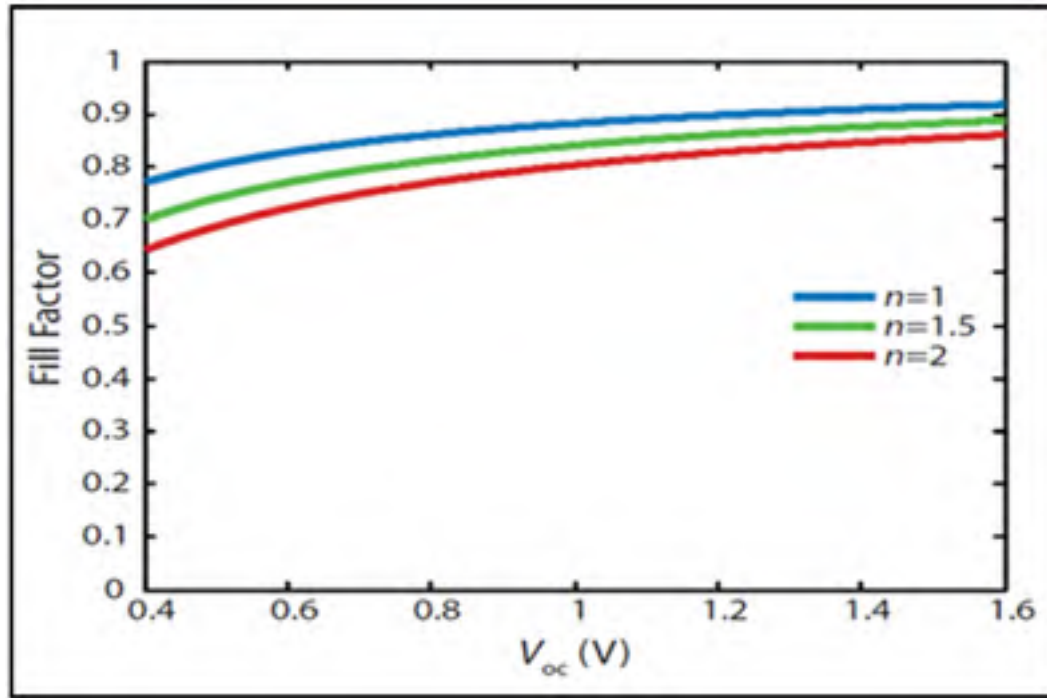


Figure 1.11 FF en fonction du  $V_{oc}$  pour des matériaux d'indices  $n=1, 1.5$  et  $2$   
Tirée de (Jäger et al., 2014)

Si on considère des valeurs de  $v_{oc}$  supérieur à 10 dans l'expression 1.28. On pourra approximer la courbe du facteur de remplissage FF comme illustré à la figure 1.11. Nous pouvons déduire de cette courbe que le  $V_{oc}$  n'influence pas beaucoup le facteur de remplissage. Cependant, le choix du matériau de la cellule PV ainsi que les résistances  $R_s$  et  $R_p$  ont un effet plus significatif sur le FF (Jäger et al., 2014).

## 1.8 Rendement de conversion

Le rendement de conversion  $\eta$  dans une cellule photovoltaïque, représente le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule PV et la puissance incidente reçue comme exprimé à l'équation 1.29.

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{J_m \cdot V_m}{P_i} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i} * FF \quad (1.29)$$

$P_i$  : puissance lumineuse incidente,

$P_m$  : la puissance maximale convertie en électricité.

## 1.9 Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe EQE (Extern Quantum efficiency EQE) désigne la fraction des photons incidents qui crée des paires électrons-trous dans l'absorbeur et qui sont collectés (Jäger et al., 2014). C'est donc le rapport entre les électrons collectés et le nombre des photons incidents. Le rendement quantique externe dépend de la longueur d'onde comme le montre l'expression 1.30, en considérant  $\frac{P_i}{hc} \lambda$  le nombre de photons incident ( $h$  constante de Planck) et  $\frac{J_{sc}}{e}$  comme étant le nombre des électrons collectés.

$$EQE = \frac{J_{sc}}{P_i \cdot e} \frac{hc}{\lambda} \quad (1.30)$$

On remplace  $h$ ,  $c$  et  $e$  par leurs valeurs on obtient l'expression simplifiée du EQE (1.31)

$$EQE = \frac{1242 \cdot J_{sc}}{P_i \cdot \lambda} \quad (1.31)$$

Avec :

$P_i$  en ( $W/cm^2$ ),

$J_{sc}$  en ( $A/cm^2$ ),

$h$  constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34} J.s$ ),

$\lambda$  longueur d'onde en (nm).

La caractéristique  $I(V)$  et les paramètres photovoltaïques présentés dans ce chapitre sont valables pour tous les types de cellules photovoltaïques. La pérovskite un nouveau matériau a fait son entrée dans la technologie photovoltaïque ces dernières années. Avec ces propriétés physiques exceptionnelles, la pérovskite a intéressé un grand nombre de chercheurs et a montré

pendant ces cinq dernières années, que c'est un matériau prometteur ayant un grand potentiel est capable de révolutionner le domaine d'énergie solaire.

### 1.10 Pérovskite

La pérovskite est un composé minéral, constitué de calcium et de titane. Sa formule chimique est  $\text{CaTiO}_3$ , elle a été découverte par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792–1856). La structure la plus simple de la pérovskite et la structure cubique simple de formule  $\text{ABX}_3$  (figure 1.12) avec l'ion A dans les coins, l'ion B au centre et l'ion négatifs occupe la position centrée de la face (Roth, 1957). La pérovskite possède des propriétés physiques impressionnantes, elle a une très grande absorption de la lumière et une grande longueur de diffusion des charges. En effet, la pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) a un grand coefficient d'absorption  $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 550 nm, elle se caractérise par une grande longueur de diffusion des électrons et des trous (plus de 1  $\mu\text{m}$  et potentiellement 100  $\mu\text{m}$ ) et finalement d'une grande mobilité des porteurs de charges (Nazeeruddin & Snaith, 2015). Cette structure hybride une fois dopée au chlore devient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , c'est une structure équivalente à  $\text{MAPbI}_3$  et ayant presque la même mobilité. Cependant, son dopage au chlore lui permet d'avoir une cristallinité élevée grâce aux joints de grains plus petits. De plus, la taille des grains représente un facteur qui limite la conduction des porteurs de charge, même dans les couches minces de meilleure qualité (Herz, 2017). Par contre, le dopage du chlore rend la mobilité des charges de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  légèrement inférieur par rapport à celle de sa voisine  $\text{MAPbI}_3$  (Motta, El-Mellouhi, & Sanvito, 2015).

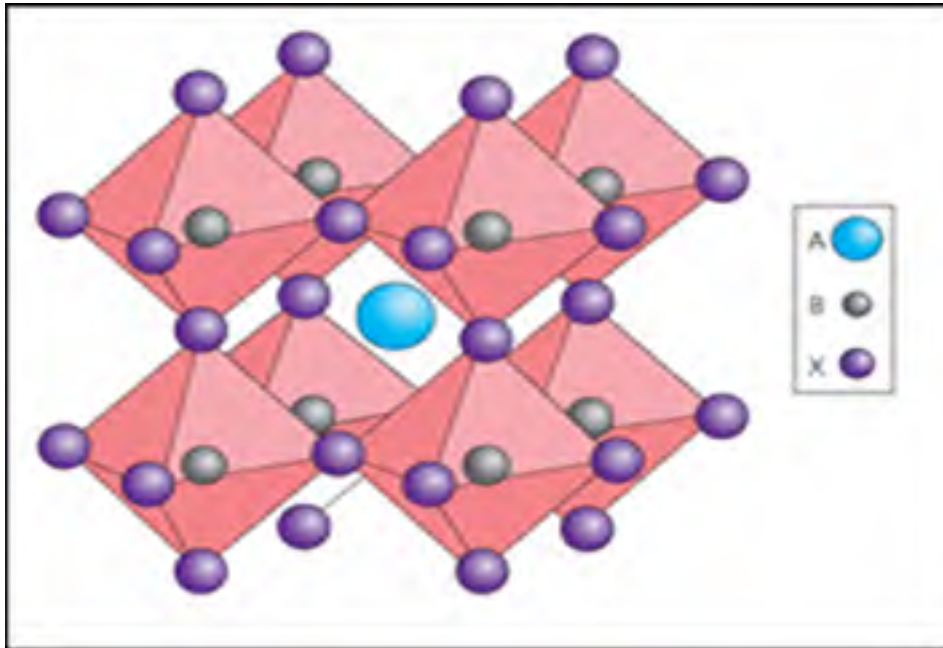


Figure 1.12 Structure hybride de la pérovskite  
Tirée de (Gheno, Vedraïne, Ratier, & Bouclé, 2016)

Avec les éléments A, B et X peuvent être (Anaya, Lozano, Calvo, & Míguez, 2017).

A: cation ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$ , ...),

B: cation ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ , ...),

X: anion (halogénures ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...)).

### 1.11 Techniques d'impression des couches des cellules solaires

Actuellement, plusieurs techniques d'impression sont largement utilisées dans la fabrication des cellules solaires et des diodes électroluminescentes (LED). Ces techniques permettent aussi de fabriquer des couches cristallisées de pérovskite en améliorant leurs qualités structurales, morphologiques et optiques (Jemli, 2016). Les techniques d'impressions sont réalisables à températures ambiantes et permettent de déposer des couches de pérovskite sur de grandes surfaces. Le développement des techniques d'impression a permis aussi de réduire la rugosité, la densité des défauts de la structure et d'améliorer l'uniformité des couches pérovskite (Qiu, Ono, & Qi, 2018). Les techniques d'impression les plus utilisées dans le domaine photovoltaïque sont les suivantes :



### 1. Revêtement par aérosol (Spray Coating)

Comme illustré à la figure 1.13(a), le système aérosol utilise un gaz inerte comprimé pour circuler l'encre à travers une buse comportant un orifice qui permet de générer un aérosol ultra fin de la solution à déposer. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie, elle permet la formation du revêtement sur la surface par accumulation des petites particules. Elle est applicable pour les matériaux en solution y compris la pérovskite. Cependant, la qualité des couches déposées par aérosol dépend de plusieurs paramètres tels que : le diamètre de la buse, le débit, le solvant, la concentration du matériau, la distance buse-substrat et la température du substrat (Bernardin, Davies, & Finlayson, 2017). La taille des gouttelettes n'est pas uniforme ce qui présente un inconvénient. Cependant, le dépôt par aérosol permet de fabriquer une gamme de dispositifs électroniques à couches minces et à faible perte (Bishop, Routledge, & Lidzey, 2018), de plus le revêtement par aérosol est adaptable au revêtement de grande surface;

### 2. Slot Die

La figure 1.13(b) montre une illustration de la technique Slot Die. Généralement, le système Slot die est constitué d'une pompe, d'une fente et d'une lame. L'encre pompée passe à travers la fente puis distribuée uniformément sur la largeur du revêtement par la lame située au-dessous du substrat. La plupart des systèmes Slot die sont contrôlés par des plateaux motorisés qui assurent des déplacements micrométriques. La technique Slot Die est utilisée dans la fabrication des cellules solaires organiques, puis récemment a été utilisée dans la fabrication des cellules solaires pérovskites (Whitaker et al., 2018). C'est une technique adaptée aux matériaux souples et permet la fabrication des films à grande surface dans les conditions ambiantes. La technique offre des revêtements plus uniformes avec des épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs microns (Ossila, 2019c). Son utilisation simple repose sur l'ajustement de trois paramètres, la hauteur de la lame par rapport à la surface du substrat, le débit volumique de la solution et la vitesse du dépôt;

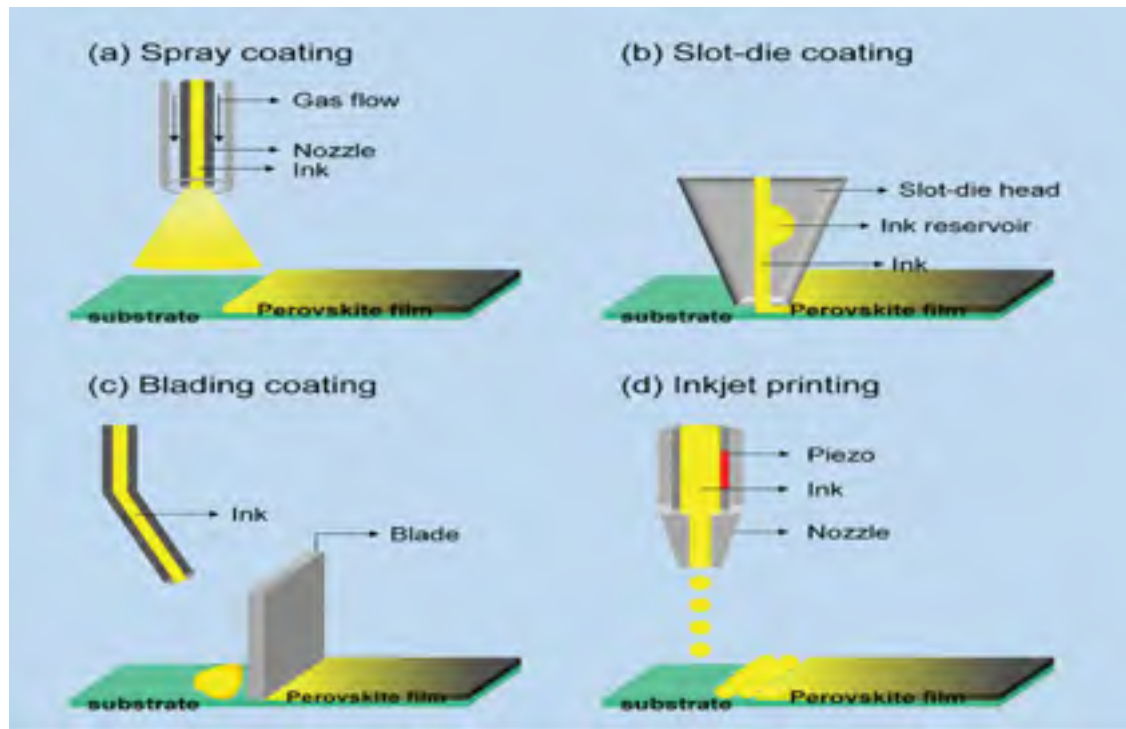


Figure 1.13 Illustration de quelques techniques d'impressions de la pérovskite  
Tirée de (M. Jung, Ji, Kim, & Seok, 2019)

### 3. Doctor Blade

La figure 1.13(c) illustre la technique Doctor Blade, c'est une méthode simple pour fabriquer des couches minces. Son système est composé d'une lame et d'une vis micrométrique. Dans le dispositif Doctor Blade, la hauteur entre la lame et le substrat est ajustable par la vis micrométrique pour assurer un meilleur contrôle de l'épaisseur de dépôt. La lame permet d'étaler la solution et la distribuer d'une manière uniforme sur le substrat. Elle ne comporte pratiquement aucun gaspillage de matériaux au cours du revêtement. De plus, le revêtement Blade Coating pourrait être adapté pour les grandes surfaces et permet d'adopter plusieurs stratégies pour contrôler l'épaisseur et la morphologie des couches (Razza, Castro-Hermosa, Di Carlo, & Brown, 2016). Pour les films pérovskites, cette méthode permet une évaporation lente du solvant, qui mène à une nucléation et une cristallinité lente ce qui en résulte des films pérovskites avec des surfaces bien couvertes, et de meilleures qualités (J. H. Kim, Williams, Namchul, Chu-Chen, & Jen, 2015);

#### 4. Jet d'encre

La figure 1.13(d) illustre l'impression à jet d'encre. Le système d'impression par jet d'encre est constitué d'une buse à commande piézoélectrique motorisée selon (XYZ) et permet de fabriquer des motifs personnalisés à haute résolution (M. Jung et al., 2019). Le principe de base de la technique à jet d'encre est de projeter les gouttelettes dans la buse, puis les disperser sur le substrat. C'est une technique d'impression sans contact, basée sur une approche de revêtement à la demande, qui veut dire que les gouttelettes ne sont projetées que lorsque cela est nécessaire. Elle permet un revêtement avec une perte négligeable de la solution déposée par le biais d'une buse commandée, elle est adaptable pour le dépôt de la pérovskite, les couches transporteurs des électrons (ETL) et les couches transporteurs des trous (HTL);

#### 5. Sérigraphie (Screen printing)

La technique de sérigraphie illustrée à figure 1.14 utilise les ouvertures d'une maille (écran) pour imprimer des motifs. En effet, la pâte (ou encre) est pompée ou comprimée puis passe à travers des ouvertures par capillarité pour reproduire le motif sur un substrat plat, les zones non imprimées sont imperméables à la pâte (ou encre) par un pochoir de blocage (Rong et al., 2018). La sérigraphie est une technique connue depuis longtemps. Dans le domaine photovoltaïque, elle relève principalement des cellules solaires à pigment photosensible (Dye-sensitized solar cell ou DSC) (Razza et al., 2016), elle est adaptable pour la pérovskite et pour le dépôt des électrodes.

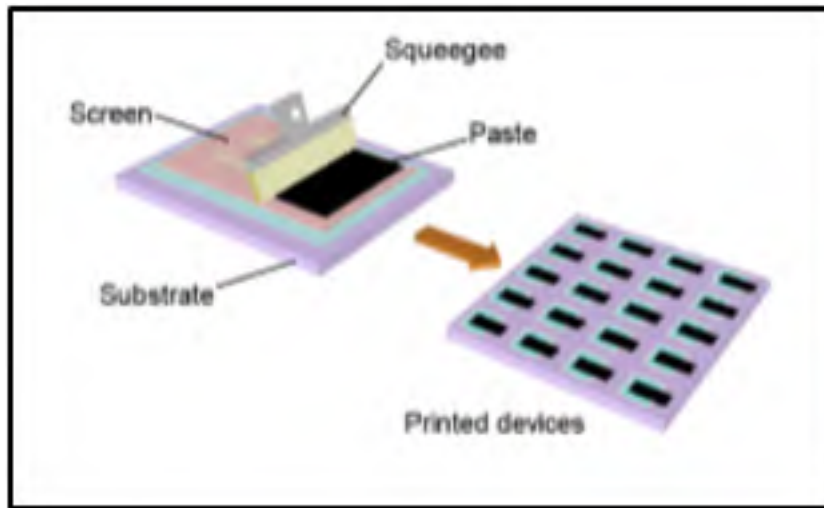


Figure 1.14 Technique Screen printing  
Tirée de (Rong et al., 2018)

## 1.12 Cellule photovoltaïque pérovskite

Nous avons présenté dans la section 1.12 quelques techniques d'impression qui pourrait être utilisée dans la fabrication d'une partie ou de la totalité de la cellule solaire. Ces techniques adaptables aux substrats souples vont élargir l'application de la technologie photovoltaïque. Dans les dernières années, plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer des cellules à pérovskite. Nous pouvons constater que seulement pendant les 5 dernières années, le rendement des cellules solaires à base de la pérovskite a largement dépassé les 20 %, ce résultat correspond à titre de comparaison au rendement des cellules inorganiques à base de silicium monocristallin après 50 ans de développement comme le montre la figure 1.15.

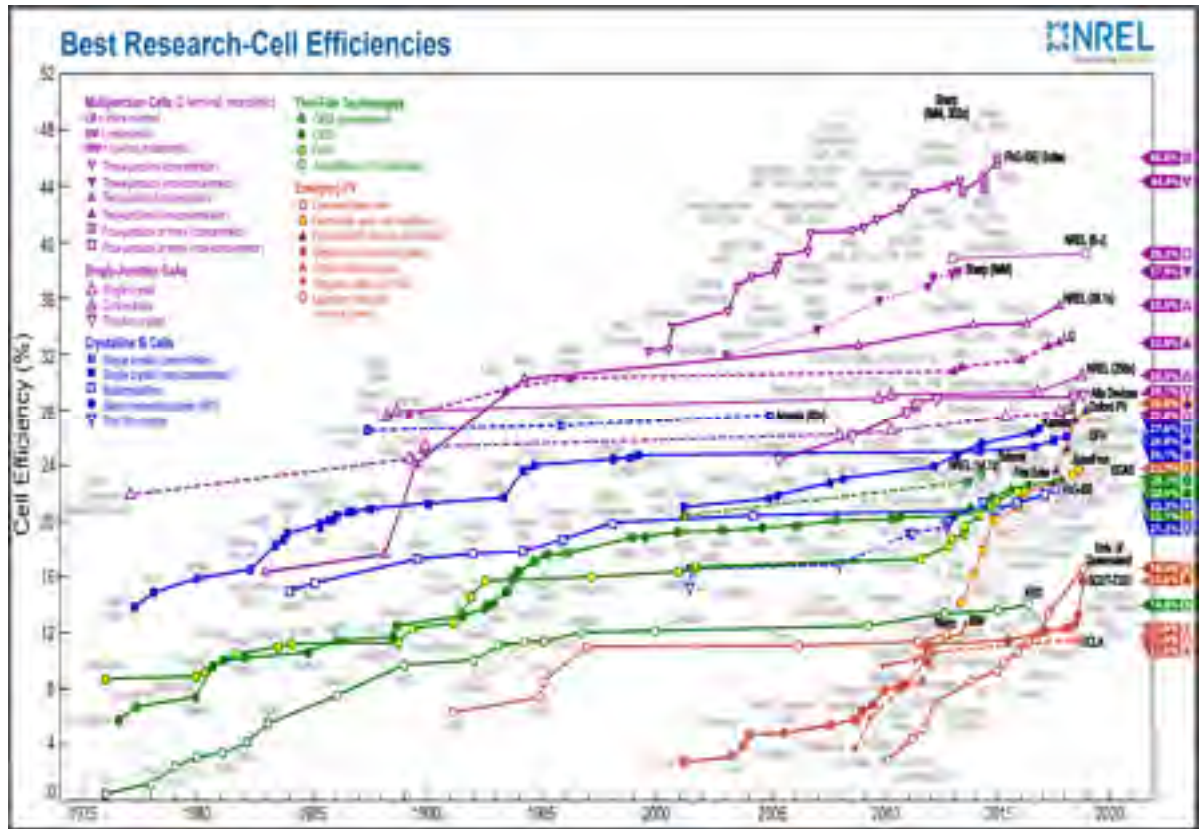


Figure 1.15 L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années  
Tirée de (NREL, 2019)

La conception des cellules solaires à base de la pérovskite, a connu un développement énorme, de nouvelles méthodes de fabrication ont été utilisées. Cependant, la technique d'impression va révolutionner le domaine photovoltaïque pour les nombreux avantages qu'elle possède tels que, son adaptation facile aux conditions ambiantes et aussi sa flexibilité au niveau du choix des matériaux.

La structure multicouche représente la configuration standard pour les cellules photovoltaïques à base de la pérovskite. Elle désigne un empilement de plusieurs couches minces. Cette configuration offre la possibilité d'un choix d'épaisseur plus large par rapport à la configuration bicouche, qui possède une épaisseur plus mince de la couche active (30-50 nm) ce qui pourrait éviter des courts-circuits (Drechsel et al., 2004).

La structure de la cellule pérovskite étudiée, se compose d'une couche active mise entre les couches du donneur (D) qui désigne la couche p et d'accepteur (A) qui représente la couche n, l'ensemble est mis entre deux électrodes comme le montre la figure 1.16.

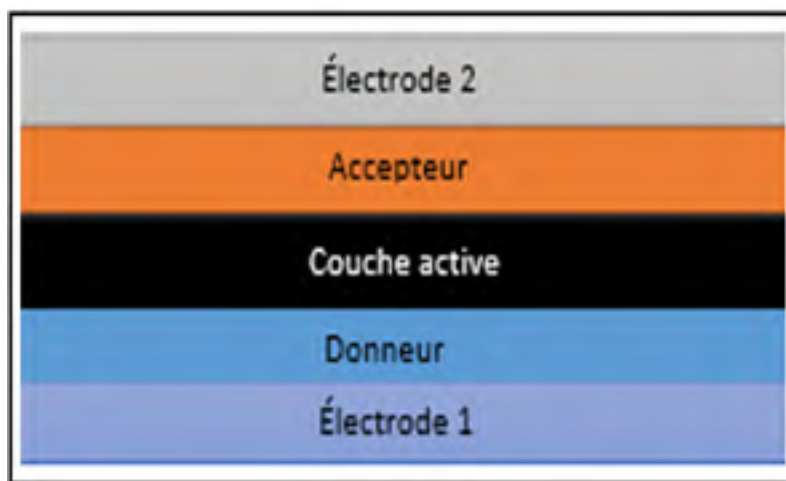


Figure 1.16 Configuration multicouche

Les cellules solaires pérovskites sont représentées par deux configurations : la configuration standard n-i-p ou la configuration inverse p-i-n. En effet, l'ordre n ou p fait référence spécifiquement à l'ordre de dépôt des couches ETL et HTL comme illustré à la figure 1.17.

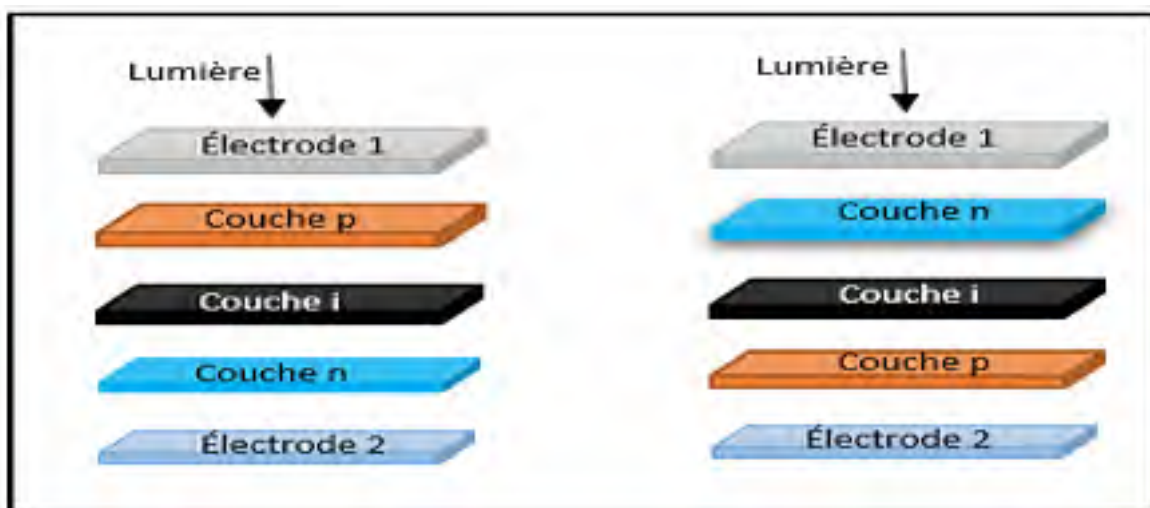


Figure 1.17 De gauche à droite la configuration p-i-n et n-i-p d'une cellule solaire

Pour notre projet, la cellule étudiée correspond à une configuration multicouche inverse p-i-n, elle est composée de :

- électrode 1 : nous avons choisi l'ITO (oxyde d'indium-étain) pour l'électrode 1. Ce choix est basé sur ses nombreuses qualités telles que sa transmittance élevée  $> 80 \%$ , sa meilleure transparence optique et aussi de sa résistivité faible  $15 \Omega/\text{cm}^2$ . Ces avantages font de l'ITO un bon choix comme anode dans les cellules pérovskites;
- Couche de transport des trous: pour le matériau donneur (transporteur de trou p) nous avons choisi la PEDOT:PSS qui est un composé organique, de formule chimique poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulphonate. C'est un élément populaire dans les configurations inverses des cellules solaires organiques inorganiques. C'est un matériau transporteur de trou (Hole Transport Layer HTL) avec une bande passante stable, sa conductivité augmente lorsqu'il est dopé avec un solvant inerte comme le sorbitol (Crispin et al., 2006). La PEDOT:PSS aide à atténuer la rugosité de la couche d'ITO et joue principalement le rôle de la couche tampon entre l'ITO et la couche active (Rousseau, 2011);
- couche active : la pérovskite représente la couche active dans cette configuration inverse multicouche. Nous avons utilisé la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  qui diffère de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par le dopage du chlore. La substitution de l'iode par le chlore permet d'augmenter la bande interdite de la pérovskite;
- couche de transport des électrons : pour le matériau accepteur (transporteur des électrons) nous avons choisi le fullerène C60 qui est un matériau du transport des électrons (Electron Transport Layer ETL) de la couche active vers l'électrode métallique.
- électrode 2 : au niveau de l'électrode 2, nous avons choisi l'argent comme électrode métallique, ce qui complète notre configuration multicouche inverse ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite/C60/Ag.

Les cellules solaires peuvent être fabriquées par différentes technologies. Cependant, dans ce projet nous allons utiliser la technique d'impression Slot Die spécialement dans la fabrication de la couche pérovskite. C'est une technique d'impression actuellement utilisée dans la fabrication des cellules solaires organiques inorganiques. Elle est capable d'offrir des

revêtements homogènes sans trou d'épingle (Pin-Hole) (Burkitt, Searle, A.Worsley, & Watson, 2018). Les rendements sont modestes, mais la technique est prometteuse dans l'avenir vu sa facilité d'adaptation et son coût faible. Le tableau 1.1 représente quelques réalisations de cellules photovoltaïques trouvées dans la littérature, à base de la pérovskite par la technique d'impression Slot Die en indiquant respectivement leurs efficacités et surfaces actives.

Tableau 1.1 Rendement de quelques configurations de cellules PV par Slot Die

Configuration	PCE (%)	Surface (mm <sup>2</sup> )	Auteurs
ITO/PEDOT/MAPbI <sub>3-x</sub> -Cl <sub>x</sub> /PCBM/Ag	2.9	12	(Ciro, Mejia-Escobar, & Jaramillo, 2017)
ITO/TiO <sub>2</sub> e-Beam/MAPI/Spiro-OMeTAD/Au	15	232	(Di Giacomo et al., 2018)
ITO/PEDOT / MAPI/PC61BM/BCP/Ag	9.57	500	(Y.-S. Jung et al., 2017)
ITO/ZnONPs/MAPI/MoO <sub>3</sub> /Ag	9.79	6.72	(J.-E. Kim et al., 2018)
ITO/PEDOT/MAPI /C60/PC <sub>60</sub> BM/Ag/BCP	11	26.4	(Lee et al., 2018)

### 1.13 Cellules tandem

Les cellules multijonctions désigne un empilement de plusieurs cellules solaires, ils comportent plusieurs jonctions p-n de différents matériaux semiconducteurs. Les jonctions sont empilées de manière à ce que les BG des jonctions soient décroissants. Chaque jonction absorbe une plage spectrale spécifique selon son BG. Pour la cellule monojonction, elle n'absorbe que les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à la BG du matériau,



cependant les photons d'énergie inférieurs au BG sont perdus (Giudicelli, Martaj, Bennacer, Cuminal, & Combette, 2014). Pour les photons les plus énergétiques par rapport au BG, ils perdent leurs excès d'énergie par thermalisation c.-à-d. sous forme de chaleur. La fabrication des cellules multifonctions est une des solutions qui peut limiter les pertes par thermalisation. Au début, les cellules solaires multijonctions ont été fabriquées pour le domaine spatial, elles ont une efficacité élevée, cependant leur fabrication est coûteuse. La configuration tandem silicium pérovskite est une cellule à deux jonctions, qui associe les deux matériaux selon différentes configurations. Pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques et diminuer les coûts de fabrication, la structure tandem est sans doute une solution réaliste. La pérovskite hybride avec sa meilleure absorption, sa longueur de diffusion des porteurs de charges et de sa bande interdite ajustable, se positionne comme étant un excellent candidat qui peut se coupler facilement avec le silicium dans des configurations tandem (Lal et al., 2017). En effet, la configuration tandem silicium/pérovskite est donc un empilement de deux cellules ayant des plages d'absorption qui se complètent. Habituellement, cette configuration est réalisée en empilant directement la pérovskite au-dessus du silicium, ou par l'intermédiaire d'une couche interface appelée aussi couche intelligente, capable d'optimiser le phénomène d'absorption de la lumière à la fois pour la pérovskite et aussi pour le silicium.

La première cellule tandem monolithique silicium pérovskite a été réalisée par Mailoa avec une efficacité de 13.7 % (Mailoa et al., 2015). Cependant, avec les progrès multiples, la cellule tandem silicium pérovskite a dépassé actuellement le rendement record du silicium à simple jonction (NREL, 2019; PV, 2018). Récemment la compagnie Oxford PV leader dans la technologie des cellules solaires pérovskite a réussi d'atteindre un nouveau record de rendement de conversion de 28 % pour sa cellule solaire tandem silicium pérovskite de 1 cm<sup>2</sup>. Ce record est certifié par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). De plus, la stabilité de la cellule tandem fabriquée a été confirmée, en réussissant le test de fiabilité chaleur humide pour une durée de 2000 h (PV, 2018).

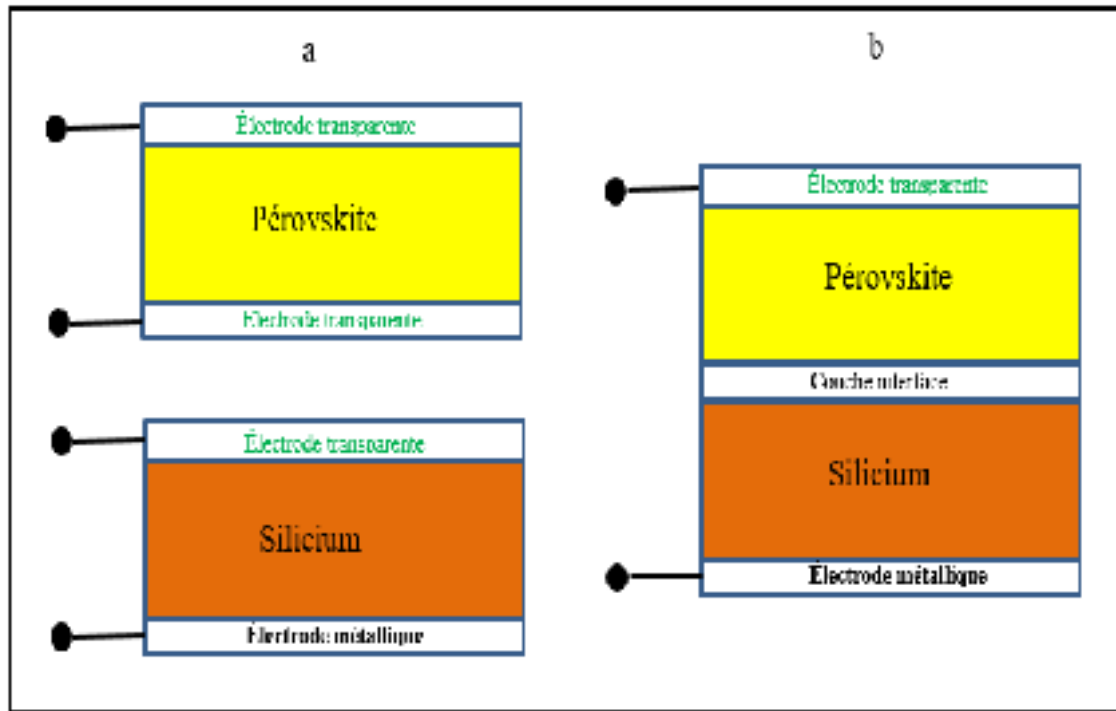


Figure 1.18 Cellule tandem silicium/pérovskite, a) architecture 4T, b) architecture 2T

Les architectures connues des configurations tandem, sont la structure monolithique à deux bornes (Two Terminal 2T) et l'architecture à quatre bornes (Four Terminal 4T). Cependant, chaque architecture présente des avantages et des inconvénients qu'on va décrire plus en détail. Pour toutes les configurations tandem silicium/pérovskite, le BG de la cellule supérieure en pérovskite doit être toujours supérieur à celui de la cellule inférieure en silicium.

La figure 1.18(a) représente la structure tandem à quatre bornes empilées mécaniquement, elle nécessite trois contacts transparents, son avantage c'est que les deux cellules de silicium et pérovskite peuvent être fabriquées indépendamment. Cependant, son inconvénient majeur c'est qu'elle nécessite deux régulateurs. La figure 1.18(b) représente l'architecture tandem monolithique à deux bornes. L'avantage de cette configuration c'est qu'elle ne possède qu'un seul contact transparent, ce qui réduit l'absorption parasite des couches. L'inconvénient majeur de cette architecture c'est que le photo-courant de la structure tandem est limité par la sous-cellule ayant le courant le plus faible, si les deux cellules ne sont pas bien conçues (Werner, Niesen, & Ballif, 2018). L'optimisation du courant des deux cellules limite aussi la

plage de la bande interdite (BG) idéalement entre 1.7 et 1.8 eV ce qui cause une sensibilité de la cellule tandem aux variations spectrales comme le montre la figure 1.19.

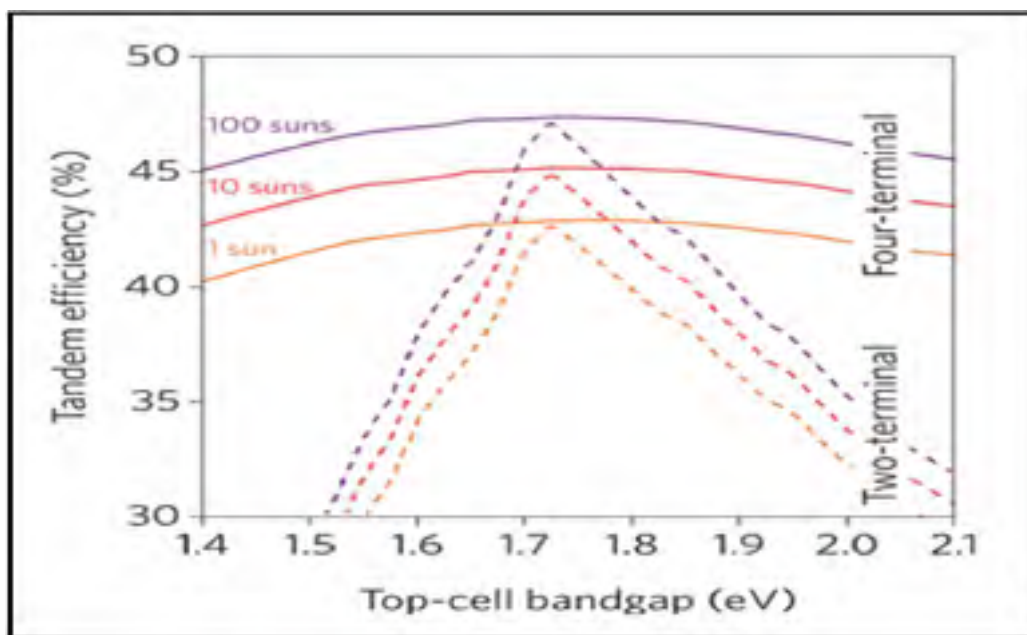


Figure 1.19 Efficacité de la cellule tandem en fonction du BG de la pérovskite  
Tirée de (Yu, Leilaoui, & Holman, 2016)

La figure 1.19 montre l'effet de l'énergie de la bande interdite de la cellule supérieure en pérovskite sur l'efficacité de la cellule tandem des deux architectures 2T et 4T. Ce calcul théorique a montré que l'efficacité des cellules tandem est sensible à l'énergie de la bande interdite de la cellule pérovskite. L'efficacité est maximale pour des BG optimales situées entre 1.7 et 1.8 eV pour les deux architectures, avec une dégradation de l'efficacité au-delà de cette plage de BG (Werner et al., 2018). Ces résultats nous ont permis de voir l'effet important de l'énergie de la bande interdite de la cellule supérieure sur l'efficacité de la cellule tandem. En effet, son optimisation est nécessaire pour toutes les architectures 2T et 4T pour avoir une meilleure efficacité de conversion.

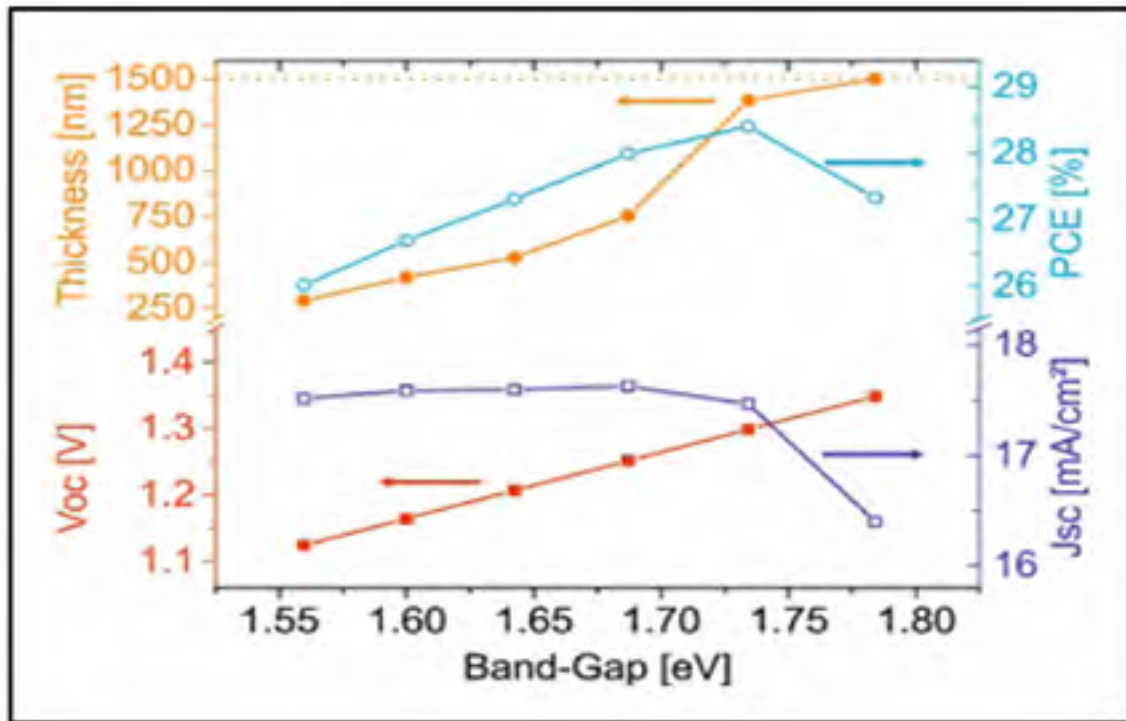


Figure 1.20 L'effet de du BG de la pérovskite dans une configuration tandem  
Tirée de (Steve Albrecht et al., 2016)

La figure 1.20 montre l'effet respectif de l'énergie de la bande interdite (BG) de la pérovskite dans une configuration tandem, sur la tension du circuit ouvert (Voc), la densité de courant (Jsc), l'efficacité de conversion (PCE) et finalement sur l'épaisseur de la couche pérovskite. Les résultats de cette étude nous montrent que le Voc croît proportionnellement avec le BG, la densité de courant reste quasiment stable jusqu'à 1.73 eV puis décroît. Au niveau du PCE il croît avec le BG jusqu'à atteindre son maximum à 1.73 eV puis décroît aussi. En ce qui concerne l'épaisseur de la couche pérovskite, nous pouvons constater que sa courbe croît avec le BG de la pérovskite. Dans l'architecture 4T, une épaisseur fonctionnelle de la pérovskite est celle qui permet à la cellule supérieure, d'avoir une efficacité suffisante pour compenser la chute de l'efficacité des pertes d'absorption, causée par toutes les couches de la cellule pérovskite et d'augmenter l'efficacité de la cellule tandem.

## 1.14 Conclusion

Le marché des cellules PV est dominé par la technologie silicium. Elle représente plus de 90 % du marché mondial. La technologie du silicium a profité de plusieurs années de développement et est devenue actuellement une technologie mature. Les prix des panneaux photovoltaïques à base de silicium continuent de chuter. De plus, le contexte actuel énergétique et environnemental mondial est convenable à une prospérité du marché photovoltaïque pour les prochaines années.

Dans les dernières années, la pérovskite a fait son entrée dans le domaine des cellules photovoltaïques. Avec ses propriétés physiques avantageuses pour la photovoltaïque, la pérovskite est considérée comme un matériau prometteur capable de surpasser le record de l'efficacité de conversion actuelle. En outre, il pourrait facilement se coupler avec le silicium dans des configurations tandem. En effet, la pérovskite avec son BG réglable et le silicium peuvent se compléter au niveau du spectre d'absorption. L'association de la pérovskite avec le silicium en utilisant la technique d'impression, présente une des solutions pour diminuer davantage les coûts de fabrication et d'augmenter l'efficacité de conversion électrique. La pérovskite possède certaines propriétés avantageuses, et se présente comme un bon candidat pour concurrencer le silicium dans l'avenir, si les progrès et les développements réussissent à régler certains inconvénients tels que, la sensibilité à la température, l'humidité, la stabilité et la toxicité (présence du plomb).

Dans notre projet, nous allons mettre une attention particulière sur l'effet de la température et le temps de recuit pour pouvoir optimiser l'épaisseur de la couche pérovskite. Ces deux paramètres ont une grande influence sur la taille des grains et sur la cristallinité de la pérovskite. Leurs optimisations améliorent beaucoup la morphologie des couches pérovskites, ce qui est essentiel à l'amélioration du rendement de la cellule (Ledee, 2018). L'optimisation de temps et la température de recuit seront présentées et interprétées au chapitre 4.



## **CHAPITRE 2**

### **METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

#### **2.1 Introduction**

Ce chapitre sera consacré en premier lieu au simulateur des dispositifs à semiconducteurs SETFOS (Semiconducting Emisive Thin Film Optics Simulation). Ce logiciel de simulation permet d'étudier les propriétés optiques de la cellule photovoltaïque et de comprendre leurs effets sur l'efficacité de conversion électrique de la cellule solaire. Nous présentons aussi les techniques de caractérisation des couches de la cellule PV tels que, la technique de diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie ultraviolette visible. Ces techniques permettent de déterminer l'épaisseur optimale des couches de la cellule pérovskite et d'optimiser aussi le temps et la température de recuit de la couche pérovskite. Ensuite, nous abordons un aperçu sur les couches minces. Puis nous clôturons ce chapitre par un survol sur la technique de caractérisation des cellules solaires et nous présentons le modèle utilisé pour les mesures électriques de notre cellule.

#### **2.2 Simulation**

Nous allons utiliser dans notre simulation le logiciel commercial SETFOS. C'est un outil très puissant dans la simulation des propriétés optiques et électriques des diodes électroluminescentes (Organic Light-Emitting Diode) (OLED) et des cellules solaires comme illustré dans la figure 2.1. SETFOS est un logiciel utilisé dans la simulation numérique des cellules solaire, c'est un moyen utile pour étudier les cellules solaires multicouches, il aide à diriger les essais expérimentaux, à comprendre la physique des matériaux optiques et permet d'ajuster les propriétés électriques et géométriques de la cellule pour un meilleur rendement de la cellule.

SETFOS permet d'atteindre les meilleures performances de la cellule solaire multicouche organique inorganique, en optimisant certains paramètres comme la mobilité électronique, le BG, le taux de recombinaison et l'absorbance optique.

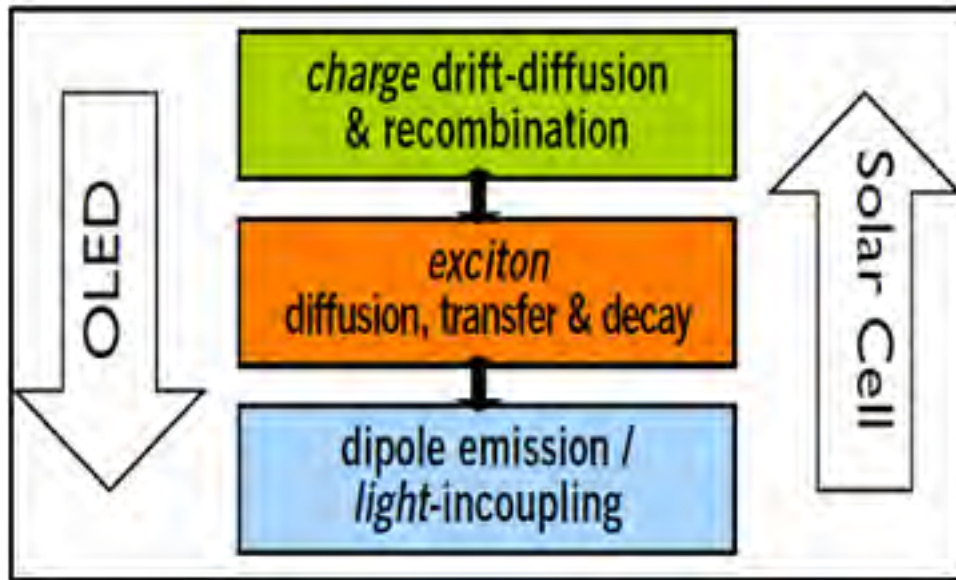


Figure 2.1 Simulation SETFOS, OLED et cellule solaire photovoltaïque

Tirée de (Fluxim, 2018)

Le logiciel SETFOS se base sur des modèles mathématiques pour simuler les propriétés optiques et électriques de la cellule photovoltaïque. Au niveau des propriétés optiques, le logiciel utilise l'approche de la matrice de transfert, qui permet de calculer la réflectance  $R(\lambda)$  et la transmittance  $T(\lambda)$  de la structure multicouche, puis il déduit l'absorbance  $A(\lambda)$  en considérant la conservation de l'énergie (équation 2.1). En ce qui concerne les propriétés électriques, SETFOS utilise deux modèles pour décrire le transport des charges. Le modèle de première génération connu sous le nom de mobilité de Poole-Frenkel, est caractérisé par des valeurs discrètes des niveaux d'énergie, considère la mobilité des charges constante et utilise la relation d'Einstein classique pour relier la constante de diffusion à la mobilité des charges. Cependant, pour le modèle de deuxième génération connu sous le nom The Extended Correlated Disorder Model (ECDM), il est plus précis, considère des niveaux d'énergie dispersés et désordonnés et se base sur la relation d'Einstein généralisée pour calculer la constante de diffusion de charge en fonction de la mobilité des charges. Les deux générations utilisent le même modèle d'exciton, mais ils sont mutuellement exclusifs.



Le logiciel SETFOS modélise les propriétés optique et électrique en se basant sur les étapes suivantes (Manuel d'utilisation SETFOS version 4.6) (Fluxim, 2018) :

### 1. Simulation des propriétés optiques

Pour chaque longueur d'onde, on peut déduire l'absorbance de chaque épaisseur selon l'expression 2.1.

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (2.1)$$

Le passage de la lumière se traduit par une atténuation selon le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  définie par l'équation 2.2.

$$\alpha = \frac{4\pi f K}{c} = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (2.2)$$

K représente la partie imaginaire de l'expression complexe de l'indice de réfraction qui peut s'écrire sous la forme.

$$n = n + iK \quad (2.3)$$

L'expression de la transmittance est donnée par l'équation 2.4.

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (2.4)$$

En négligeant la réflectance, l'absorbance devient,

$$A(\lambda) = 1 - \exp(-\alpha d) \quad (2.5)$$

Avec :

d : épaisseur de la couche,

$\alpha$  : coefficient d'absorption.

## 2. Simulation des propriétés électriques

L'absorption de la lumière génère des excitons (paires électrons trous) qui vont se dissocier pour former des électrons libres et des trous. Le phénomène de transport des charges est décrit par les équations de continuités des électrons et des trous comme décrits dans les expressions 2.6 et 2.7.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n}{-q} - R - R_{nt} + g_{np} G_n \quad (2.6)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p}{q} - R - R_{pt} + g_{np} G_p \quad (2.7)$$

Avec :

$n$  et  $p$  : les densités des électrons et des trous,

$R_{nt}$  et  $R_{pt}$  : capture de charges par piège),

$g_{np}$  : efficacité de génération,

$R$ : taux recombinaison.

La résolution des équations de continuité est basée selon deux modèles :

- Modèle première génération

Les courants des électrons et les trous sont écrits sous forme de courants de dérive et de diffusion pour (expressions 2.8 et 2.9).

$$\vec{J}_n = -q \cdot n \cdot \vec{V}_n + q \cdot D_n \cdot \vec{\nabla} n \quad (2.8)$$

$$\vec{J}_p = q \cdot p \cdot \vec{V}_p - q \cdot D_p \cdot \vec{\nabla} p \quad (2.9)$$

Où la dérive des charges est donnée par l'expression 2.10 et 2.11.

$$\vec{V}_n = -\mu_n \vec{E}_n \quad (2.10)$$

$$\vec{V}_p = \mu_p \vec{E}_p \quad (2.11)$$

Avec :

$\mu_n$  : mobilité des électrons,

$\mu_p$  : mobilité des électrons.

D'après la relation classique d'Einstein, la constance de diffusion et la mobilité des charges sont liés selon l'expression 2.12.

$$D_{n,p} = \mu_{n,p} \frac{KT}{q} \quad (2.12)$$

Avec :

$K$  : constante de Boltzmann,

$q$  : Charge élémentaire (C).

$T$  : température (K°),

Les mobilités de charge sont considérées constantes dans ce modèle comme montré dans l'expression 2.13.

$$\mu_{0\ n,p} = \mu_{* \ n,p} \quad (2.13)$$

Avec  $\mu_{* \ n,p}$  représente la mobilité qui correspond au champ électrique initial  $E_0$ .

Le transport des charges dans les semiconducteurs résulte des sauts entre les états localisés, la mobilité des charges suit la relation de Poole-Frenkel est donnée par la formule 2.14.

$$\mu_{0\ n,p} = \mu_{0\ n,p} e^{\gamma_{n,p} \sqrt{E}} \quad (2.14)$$

Avec  $\gamma_{n,p}$  sous la forme de l'expression 2.15.

$$\gamma_{n,p} = \frac{1}{\sqrt{E_{0\ n,p}}} \quad (2.15)$$

- Modèle deuxième génération

Dans ce modèle les états d'énergie sont considérés désordonnés et sont données sous la formule 2.16.

$$N(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ - \left( \frac{E - E_0}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.16)$$

Avec :

$\sigma$  : conductivité électrique  $(\Omega.m)^{-1}$ ,

$N_0$  : densité d'état,

$E$ : champ électrique (V/m).

La densité des porteurs est calculée selon la statistique de Fermi Dirac donnée par l'expression 2.17.

$$p(x, E_f) = \int_{-\infty}^{\infty} N(x, E) F(x, E, E_f) dE \quad (2.17)$$

La constante de diffusion est liée à la mobilité par l'expression d'Einstein généralisé 2.18.

$$D_{n,p} = \mu_{n,p} \frac{KT}{q} g_{n,p}(\{n, p\}, T) \quad (2.18)$$

Avec  $g_{n,p}(\{n, p\}, T)$  est donnée sous la forme 2.19.

$$g_{n,p}(\{n,p\}, T) = \frac{1}{KT} \frac{\{n,p\}}{\frac{\partial \{n,p\}}{\partial E_f}} \quad (2.19)$$

## 2.3 Techniques d'analyse

Nous avons présenté dans la section 2.1 le logiciel de simulation SETFOS et son utilité dans l'optimisation de certains paramètres de la cellule solaire. Cependant, pour optimiser les épaisseurs de différentes couches de la cellule pérovskite, nous avons eu recours aux techniques de caractérisation telles que la technique de diffraction des rayons X (XRD) et la technique de spectroscopie ultraviolet visible.

### 2.3.1 Diffractions des rayons X (XRD)

La matière solide peut se trouver sous une forme cristalline, c.-à-d. que les atomes sont disposés selon un ordre bien régulier, ou amorphe qui signifie que l'ordre des atomes est aléatoire et non établi. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, elle permet entre autres l'identification des phases, l'orientation du cristal et l'analyse de la composition des couches minces. Elle donne aussi des informations sur plusieurs paramètres structuraux tels que la cristallinité, la taille moyenne des grains, la tension et les défauts des cristaux (Laboratories, 2019).

Lors de l'interaction d'un rayon X de courte longueur d'onde avec la matière, il donne naissance à une diffusion plastique et produit les phénomènes suivants (Serna, Lagneau, & Carpentier, 2014) :

1. Absorption (transformation de l'énergie absorbée par le matériau en chaleur);
2. Transmission (rayons qui traversent le matériau sans aucune interaction (imagerie));
3. Fluorescence (émission d'un rayonnement lors de l'interaction avec le matériau);
4. Diffusion (diffusion élastique de Rayleigh, diffusion inélastique de Compton).

Lorsqu'un faisceau de rayons X heurte un cristal, il donne naissance à un faisceau diffracté comme illustré à la figure 2.2, les interférences générées selon des angles spécifiques pourraient être constructives ou destructives, cependant les pics de diffractions représentent les directions dans lesquelles les interférences sont constructives et obéissent à la loi de Bragg, c.-à-d. que la différence de marche  $\delta$  devrait être un multiple de la longueur d'onde (équation 2.20).

$$\delta = n\lambda \quad (2.20)$$

La différence de marche représente la différence de chemin optique des deux rayons comme illustrée à la figure 2.2 elle représente donc la somme des chemins BD et DC.

$$BD + DC = n\lambda \quad (2.21)$$

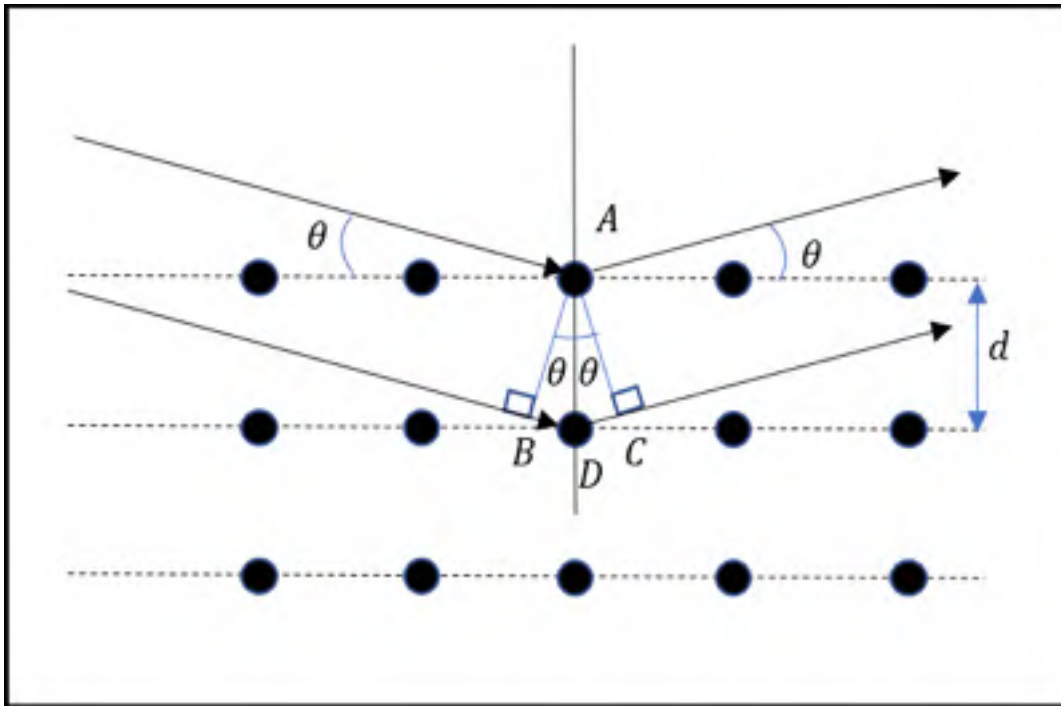


Figure 2.2 Illustration de la diffraction des rayons X

Or

$$BD + DC = 2Ad * \sin\theta = 2d\sin\theta \quad (2.22)$$

En combinant 2.21 et 2.22, on obtient la loi de Bragg donnée par l'expression 2.23.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.23)$$

Avec :

$\lambda$  : longueur d'onde du rayon X,

$n$  : nombre entier,

$d$  : distance interatomique,

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

Dans notre projet, nous allons utiliser cette technique dans l'analyse des couches minces de la pérovskite, essentiellement pour l'optimisation de la température et du temps du recuit de la couche pérovskite. Les différentes analyses XRD ont été réalisées par le diffractomètre à rayon X (XRD), Bruker, D8 Advance à l'UQAM, et seront présentées dans le chapitre 4.

### 2.3.2 Spectroscopie ultraviolet visible

Quand les molécules ou les ions d'un matériau sont soumis à un rayonnement dont la longueur d'onde appartient au domaine ultraviolet, visible ou proche infrarouge ils vont subir des transitions électroniques. La spectroscopie ultraviolette visible est une technique qui permet la mesure de l'absorbance, la transmittance ou de la réflectance pour divers types de matériaux liquides ou solides. Elle permet d'avoir le spectre d'absorption de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. La technique du spectroscope ultraviolet visible est basée sur la loi de Beer-Lambert décrite dans l'équation 2.25.

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10}(T) \quad (2.24)$$

$I_0$  : faisceau incident,

$I$  : faisceau qui traverse le matériau,

$\frac{I}{I_0}$  : représente la transmittance  $T$  exprimée en (%).

Dans notre projet, nous allons utiliser la technique de spectrométrie ultraviolet visible dans la caractérisation optique des différentes couches de la cellule solaire pérovskite. Les analyses ont été réalisées par le Spectromètre UV- Visible-NIR (UV-Vis-NIR), modèle Perkin Elmer, Lambda 750 de l'UQAM, et seront présentées dans le chapitre 4.

## 2.4 Fabrications des couches minces

La couche mince désigne un revêtement ou une couche de matière dont l'épaisseur varie de quelques atomes à une dizaine de micromètres. Les couches minces sont largement utilisées dans les composants électroniques, optiques et mécaniques. Elles peuvent être réalisées par plusieurs techniques. Dans notre projet nous allons utiliser la méthode de dépôt par tournette et Slot Die pour fabriquer les différentes couches minces.

### 1. Dépôt par tournette

La figure 2.3 représente le système Spin Coater de l'UQAM que nous avons utilisé pour le dépôt des couches de PEDOT:PSS et des couches de pérovskite. Ce système permet de déposer des couches minces en ajustant les paramètres suivants:

- la vitesse angulaire,
- le temps de rotation,
- l'accélération.

Les couches de pérovskite et de PEDOT:PSS fabriquées par cette technique sont utilisées dans les tests de diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie ultraviolet visible et aussi dans la fabrication de la cellule solaire.



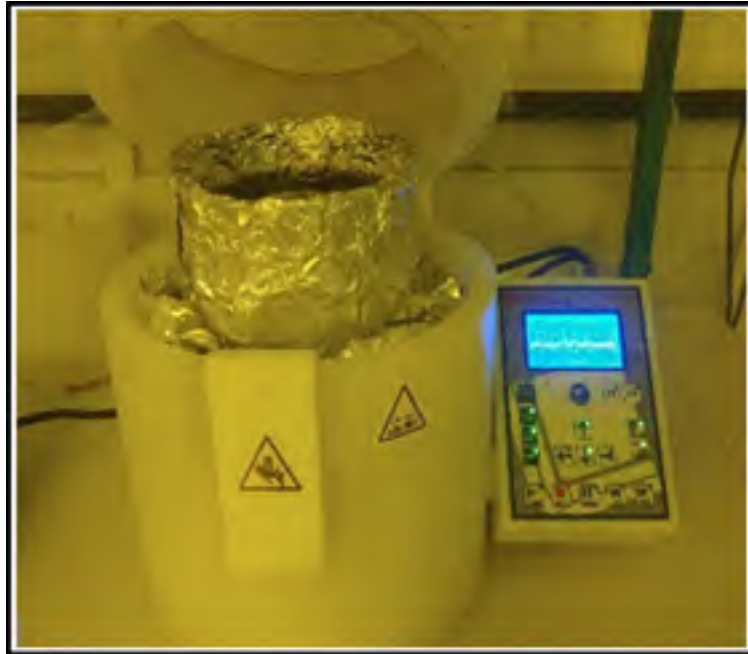


Figure 2.3 Système Spin Coater (salle blanche UQAM)

## 2. Technique Slot Die

La figure 2.4 montre le système de dépôt par Slot Die que nous avons utilisé pour réaliser les couches de pérovskite. Ce système est constitué d'une seringue qui contient la solution de l'encre pérovskite, liée à la tête de la Slot Die à travers un tube. Le débit volumique de la pérovskite est assuré par un contrôleur, l'encre sort à partir d'une fente, ensuite elle est distribuée uniformément par une lame située à la tête de la Slot Die. Le contrôle de l'épaisseur dépend de quatre paramètres :

- gap (hauteur entre la lame et la surface du substrat),
- débit d'écoulement de l'encre pérovskite,
- la vitesse du dépôt,
- la température du plateau (support de substrat).

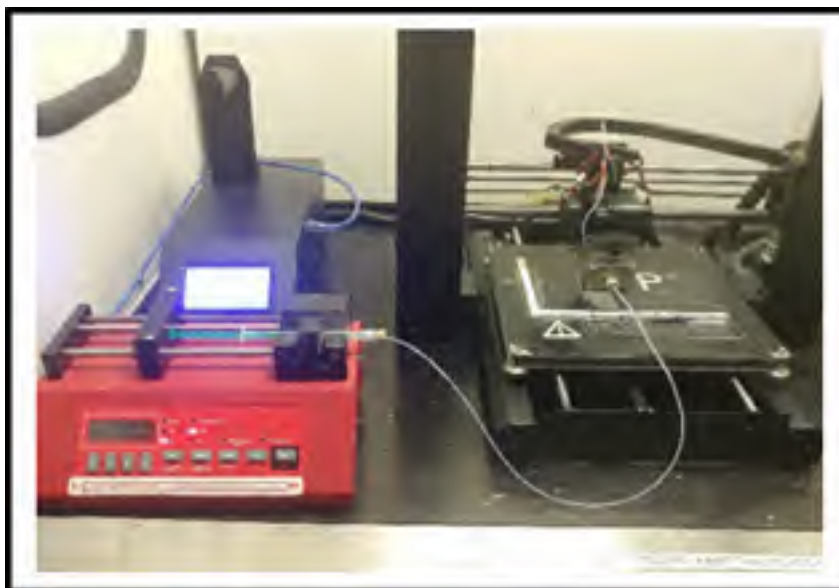


Figure 2.4 Système Slot die (UQAM)

Pour les couches fabriquées par ce système, nous avons réglé le gap à 100  $\mu\text{m}$ , le débit d'écoulement à 70  $\text{ul}/\text{mn}$ , la température du plateau à 70° C. cependant, la vitesse de dépôt est ajustée selon l'épaisseur désirée de la pérovskite.

Nous voulons signaler que dans notre réalisation de la cellule photovoltaïque, seule la couche active pérovskite est déposée par la technique Slot Die. Le système d'impression Slot Die se trouve au laboratoire de microfabrication à l'UQAM.

## 2.5 Caractérisation de la cellule solaire

Les caractéristiques J-V de la cellule ont été mesurées dans un environnement inerte, sous une radiation solaire standard (AM 1.5 G, 100  $\text{mWcm}^{-2}$ ), l'intensité lumineuse a été calibrée par une cellule de référence sous une illumination de 1000  $\text{Wm}^{-2}$ , AM 1.5 d'un simulateur solaire Oriel équipé d'une lampe Xe. La lampe est située au-dessous de la boîte à gant et éclaire une fenêtre. Nous déposons la cellule à caractériser au-dessous de la fenêtre éclairée sur sa face en verre. Puis nous connectons l'anode et la cathode de la cellule aux électrodes d'un générateur modèle Keithley. Cet instrument permet de varier la tension aux bornes de la cellule et mesure

en conséquence le courant correspondant. Au cours de la mesure, la direction du balayage est de -0.8 à 1.2 V avec une vitesse de 0.1 V/s. L'acquisition des données est contrôlée par un environnement LabVIEW qui permet de générer la caractéristique J-V de la cellule solaire. Toutes les mesures électriques de différentes cellules solaires fabriquées ont été effectuées par le simulateur solaire Oriol à l'UQAM comme illustré à la figure 2.5, et les résultats des caractéristiques J-V seront présentés au chapitre 4 et 5.

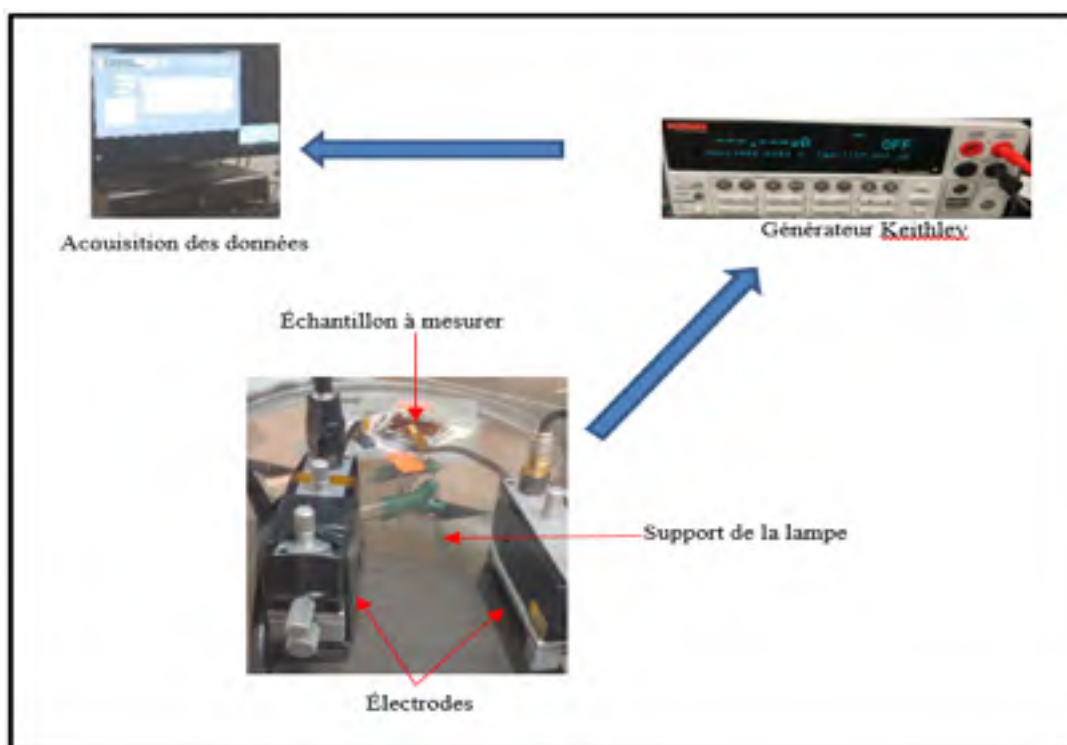


Figure 2.5 Illustration de la mesure électrique de la cellule pérovskite

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté à travers la description du logiciel de simulation SETFOS les modèles utilisés pour simuler les propriétés optiques et électriques de la cellule solaire. Au niveau de la simulation des propriétés optiques, le logiciel utilise l'approche de la matrice de transfert pour calculer à la fois la réflectance  $R(\lambda)$  et la transmittance  $T(\lambda)$ , puis il déduit l'absorbance  $A(\lambda)$  de l'empilement multicouche en considérant le principe de la

conservation de l'énergie. De plus, cette approche permet aussi de déterminer la densité photonique de la structure multicouche. En ce qui concerne la simulation des propriétés électriques multicouches, SETFOS utilise deux modèles pour décrire le transport des charges, le premier considère la mobilité des charges constante et utilise la relation classique d'Einstein pour lier la constante de diffusion à la mobilité des charges. Tans dis que, le deuxième modèle considère des états d'énergie désordonnée et utilise la relation d'Einstein généralisée ce qui le rend plus précis.

Nous avons abordé aussi les techniques de caractérisation des diffractions des rayons X (XRD) et la spectroscopie ultraviolet visible. La technique XRD serve à optimiser le temps et la température de recuit de la pérovskite. Cependant, la spectroscopie ultraviolet visible nous a servi à l'optimisation de l'épaisseur des couches de la cellule solaire. Dans notre projet, toutes les couches utilisées dans les tests de spectroscopie ultraviolet visible, de diffraction des rayons X (XRD) et d'optimisations de l'épaisseur des couches de la pérovskite dans la configuration tandem 4T, sont réalisés par dépôt à la tournette. Tous les résultats de ces caractérisations seront présentés et analysés dans le chapitre 4.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'optimisation de certains paramètres électriques et géométriques de la cellule pérovskite en utilisant la simulation numérique par le logiciel SETFOS.

## CHAPITRE 3

### ÉTUDE DE SIMULATION DE LA CELLULE SOLAIRE PÉROVSKITE

#### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier la cellule pérovskite en nous basant sur le logiciel de simulation numérique SETFOS, qui permet de trouver les paramètres les plus importants qui permettent un meilleur fonctionnement de la cellule pérovskite. La simulation permet d'optimiser certains paramètres physiques et géométriques comme, l'épaisseur, la mobilité électronique, le taux de recombinaison et la bande interdite. L'objectif de cette étude est de minimiser les pertes de la cellule pérovskite et obtenir un meilleur rendement.

#### 3.2 Étude de la configuration photovoltaïque multicouche

L'objectif de l'étude de la structure multicouche, c'est d'améliorer le phénomène de la conversion électrique de la lumière. Dans la simulation présentée dans ce chapitre, nous allons étudier la configuration multicouche inverse ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag comme présentée à la figure 3.1.

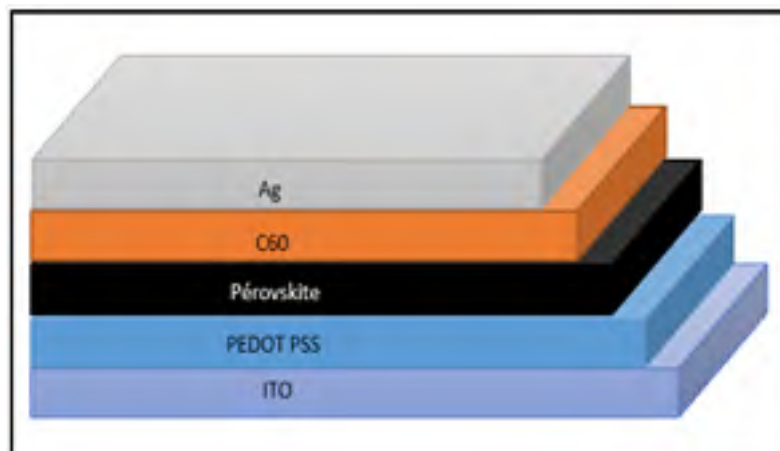


Figure 3.1 Configuration de la cellule PV pérovskite

Généralement, les calculs théoriques des porteurs de charges dans les structures pérovskites hybrides sont basés essentiellement sur le modèle de la théorie de Boltzmann et sur l'interaction de Van Der Waals. Les mobilités des porteurs de la pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  sont semblables à sa voisine  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , elles dépendent généralement de plusieurs paramètres tels que (Brenner et al., 2015):

1. La phase (solide, liquide ou vapeur),
2. La température,
3. Le degré de dopage de chlore.

En outre, le degré de dopage de chlore dans la structure hybride diminue légèrement la mobilité des porteurs à la fois des trous et des électrons (Motta et al., 2015). Cependant, dans les températures ambiantes voisines de 300 K la mobilité des trous est plus importante à celle des électrons (Peng, Sun, Chen, Yao, & Liang, 2016). Les valeurs des mobilités des électrons et des trous pour la pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  mesurés dans les conditions ambiantes se situent entre 0.06 ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) et 1.4 ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) (Maynard et al., 2016). Ce qui justifie le choix des mobilités des électrons et des trous pris dans notre simulation de la cellule pérovskite.

### 3.3 Simulation de la cellule photovoltaïque

Le tableau 3.1 présente les paramètres de simulation avec le logiciel SETFOS version 4.6 utilisés dans cette étude. L'épaisseur optimale de la pérovskite choisie est située au voisinage de 400 nm (Bouchard, 2018). L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus élevée (highest occupied molecular orbital HOMO) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse (lowest occupied molecular orbital LUMO) sont respectivement 5.49 eV et 3.9 eV, ce qui est équivalent à une énergie de bande interdite de 1.59 eV (Ossila, 2019b). Les mobilités d'électrons  $\mu_n$  et de trous  $\mu_p$  de la pérovskite sont respectivement 0.01( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) et 1.2( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) (Maynard et al., 2016).

Tableau 3.1 Paramètre de la couche pérovskite pour la simulation de la cellule PV

Paramètres	Valeur
LUMO (eV)	3.9
HOMO (eV)	5.49
Diélectrique	24
Mobilité des électrons $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	0.01
Mobilité des trous $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /V.s))	1.2
Épaisseur (nm)	400

### 3.3.1 Effet des dérivés du fullerène et des cathodes sur le PCE

Dans cette partie, nous allons faire une étude de comparaison entre l'effet des deux matériaux ETL C60 et PC70BM sur les performances de la cellule, puis on va faire la même comparaison entre deux types d'électrodes métalliques Ag et Al. L'objectif de cette étude est de pouvoir justifier le choix du matériau utilisé respectivement pour la couche ETL et pour l'électrode.

La figure 3.2 représente le diagramme de bande d'énergie pour la configuration inverse ITO/PEDOT/Pérovskite/Fullerène/Cathode. Quand la pérovskite absorbe la lumière, il génère des électrons et des trous qui sont respectivement collectés par la cathode métallique (Ag, Al) et l'anode ITO. La PEDOT:PSS et le fullerène (PC70Bm ou C60) jouent le rôle de couche de transport de trous (Hole Transport layer HTL) et d'électrons (Electron Transport layer ETL) respectivement vers l'anode ITO et la cathode métallique (Ag ou Al). Ces deux couches servent aussi de blocage de trous pour le cas du ETL et d'électrons pour le HTL.

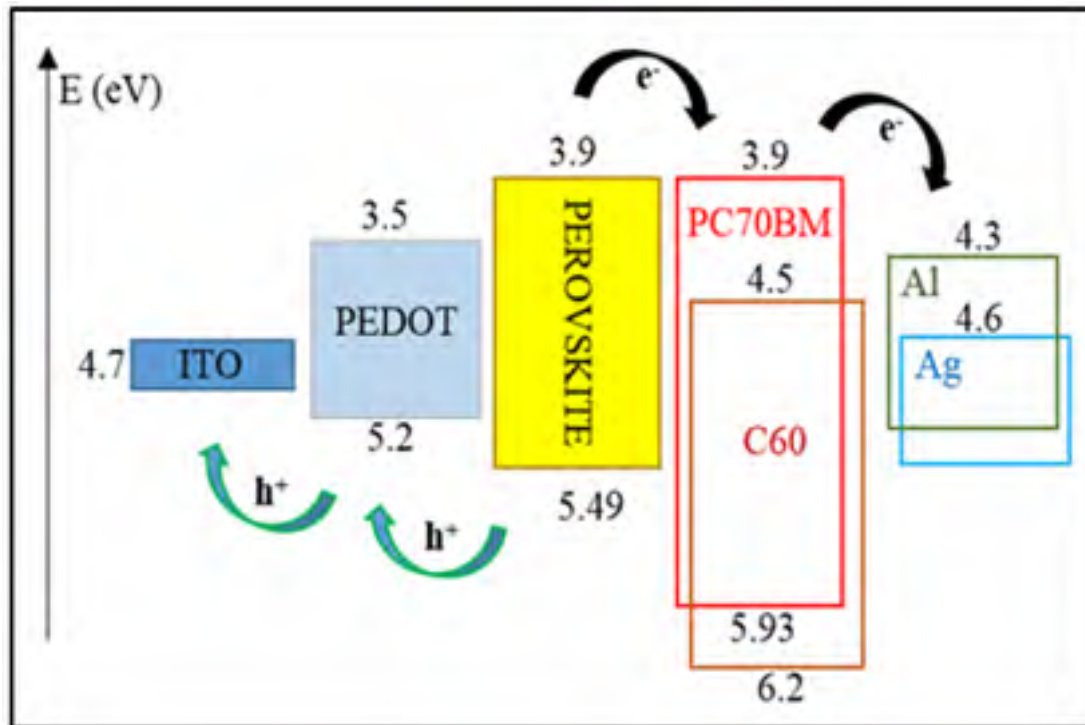


Figure 3.2 Diagramme de bande d'énergie pour la configuration inverse

Cette simulation a pour objectif de choisir le meilleur type du fullerène et de cathode pour notre configuration multicouche. En effet, nous allons comparer les performances de différentes configurations en variant en premier lieu le matériau de la couche ETL (C60, PC70BM), ensuite nous changeons le type d'électrode métallique (Al, Ag).

Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau 3.2. Ils montrent le PCE de quatre configurations différentes. Le but de cette simulation est de pouvoir choisir la meilleure configuration. D'après les résultats nous pouvons constater que la meilleure combinaison est celle qui correspond à ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag. Ce résultat s'explique par le fait que la PC70BM a un niveau d'énergie LUMO de 3.9 eV, à la fois égal au niveau d'énergie de la pérovskite, mais supérieur au niveau d'énergie LUMO de la C60 qui est de 4.5 eV (figure 3.2), plus que le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire est faible plus qu'il a tendance à accepter des électrons (Shaik, 2017). La différence des énergies LUMO explique le transport facile des



électrons vers la cathode métallique pour le cas de la C60 comparativement avec la PC70BM, ce qui rend C60 le meilleur choix comme couche ETL.

Au niveau des électrodes métalliques, Ag a un travail de sorti de 4.6 eV supérieur à celui d'Al 4.3 eV et voisine au LUMO de C60 (4.5 eV) ce qui rend la différence entre le niveau de fermi d'Al et le LUMO de C60 supérieure à celle entre le niveau de fermi d'Ag et le LUMO de C60. Cette différence d'énergie nuit à un transport efficace des électrons pour le cas de l'électrode en Al ce qui justifie le PCE plus petit (11.35 %) comme indiqué dans le tableau 3.2. On conclut donc que la combinaison optimale est celle ayant la meilleure Power Conversion Efficiency (PCE=11.5 %), qui correspond à la C60 comme couche ETL, et Ag comme électrode métallique, ce qui justifie le choix de la configuration ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag.

Tableau 3.2 PCE de différentes configurations

Fullerène/électrodes	PC70BM/Ag	C60/Ag	PC70BM/AL	C60/AL
Voc (V)	0,88	<b>0,88</b>	0,88	0,88
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	16,27	<b>16,33</b>	16,07	16,11
FF (%)	79.99	<b>79.97</b>	80.04	80.02
PCE (%)	11,47	<b>11,50</b>	11,33	11,35

### 3.3.2 Effet du travail de sortie d'ITO sur le PCE

La figure 3.3 montre l'effet de travail de sortie de l'ITO sur le PCE pour les deux configurations inverses avec et sans PEDOT:PSS. Nous pouvons constater que le PCE suit une tendance similaire dans les deux configurations, il croit lorsqu'on augmente le travail de sortie d'ITO, mais avec une amélioration constatée dans le cas de la configuration avec PEDOT:PSS. La différence entre le niveau HOMO de la PEDOT:PSS et le niveau de Fermi de l'ITO est critique, l'augmentation du travail de sortie d'ITO rend le niveau HOMO de la PEDOT:PSS proche au

niveau de Fermi d'ITO, cette proximité facilite le déplacement des trous vers l'anode ITO. De même, pour la configuration inverse sans PEDOT:PSS, la différence entre le niveau d'énergie HOMO de la pérovskite et le travail de sortie d'ITO est supérieure à celle entre le travail de sortie de l'ITO et le niveau HOMO de la PEDOT:PSS. Cette différence rend le passage des trous plus difficile vers l'anode et cause une détérioration de l'efficacité de la cellule solaire dans la configuration inverse sans PEDOT:PSS. L'ajout de la PEDOT:PSS dans la structure inverse ne joue pas seulement le rôle d'une couche tampon, mais aussi un transporteur performant de trous vers l'anode, ce qui conduit à une amélioration du PCE.

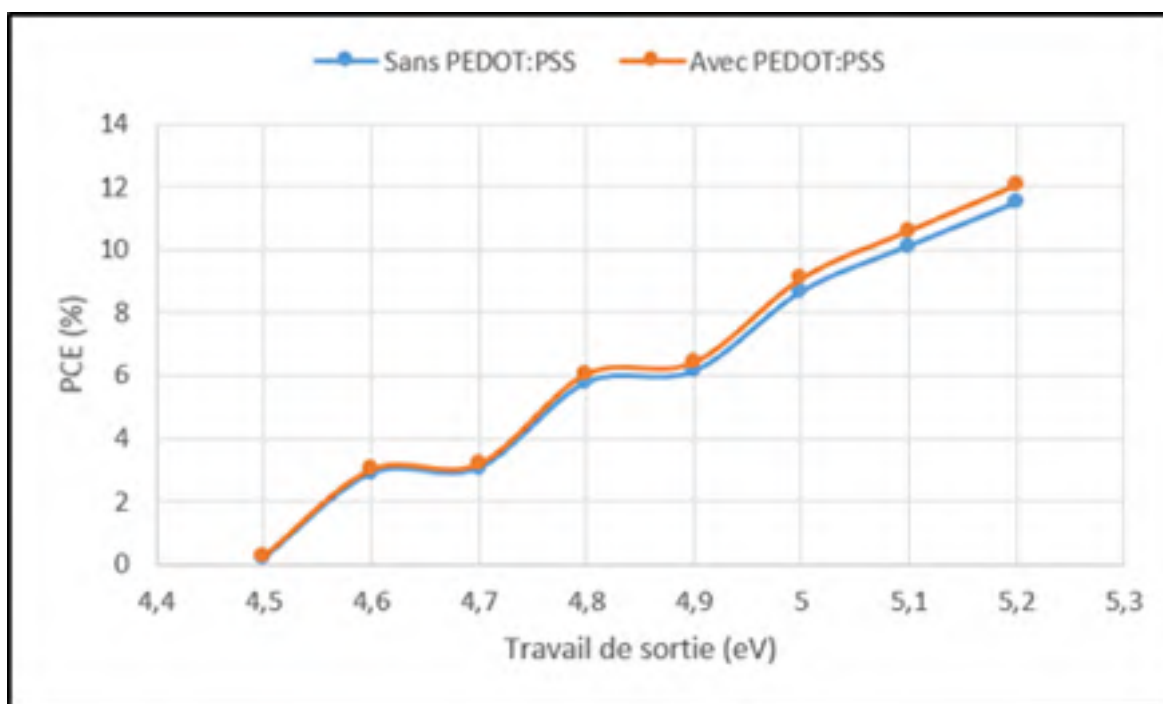


Figure 3.3 Effet du travail de sortie d'ITO sur PCE

### 3.4 Optimisation de l'épaisseur des couches de la cellule pérovskite

L'objectif de cette étude est d'optimiser l'épaisseur de chacune des couches constituant la cellule pérovskite. L'épaisseur est considérée comme un paramètre géométrique important dans le fonctionnement de la cellule, ce qui rend son optimisation essentielle.

### 3.4.1 Couche du transport des trous

La figure 3.4, montre l'effet de l'épaisseur de la PEDOT:PSS sur la densité d'électrons, la tension du circuit ouvert, le facteur de forme et le PCE. On peut constater que la densité de courant de court-circuit et le PCE sont maximums pour 35 nm, puis diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de la PEDOT: PSS augmente. Ce pendant le facteur de forme et le circuit ouvert sont stables jusqu'à 65 nm, puis varient d'une manière inverse. Finalement le facteur de forme (FF) augmente puis la tension du circuit ouvert diminue. De cette simulation, nous pouvons conclure que l'épaisseur optimale pour la couche PEDOT:PSS est 35 nm et correspond à un PCE maximum de 11.5%.

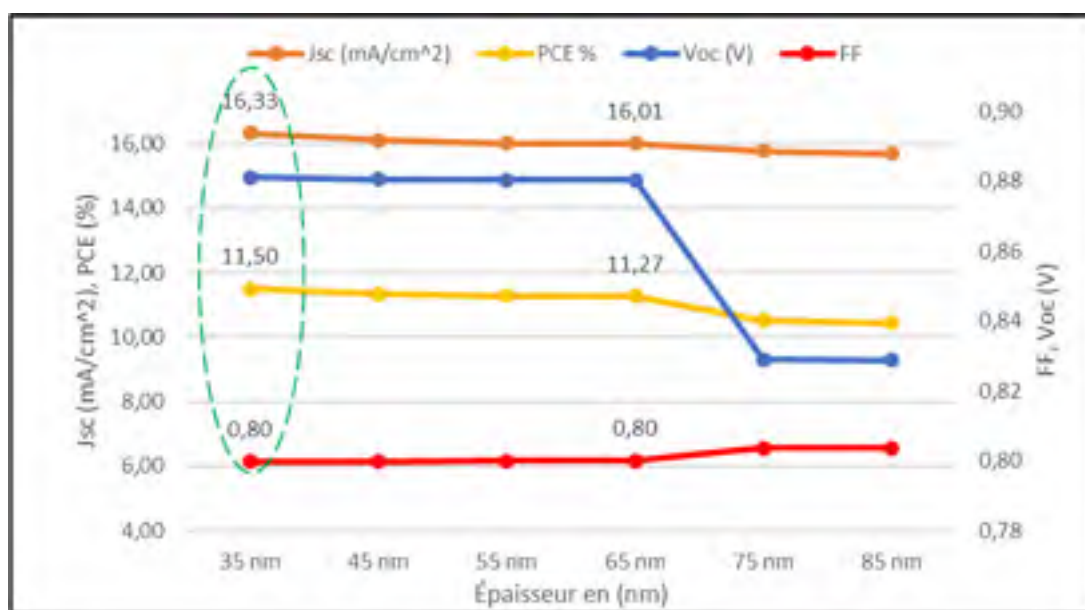


Figure 3.4 Effet de l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS sur Jsc, Voc, FF et PCE

La figure 3.5 représente la caractéristique J-V de la cellule pérovskite en fonction de l'épaisseur de la PEDOT:PSS. Nous pouvons constater que la variation de l'épaisseur n'agit pas sur la tension du circuit ouvert. Cependant, son influence est importante sur la densité de courant de court-circuit. Cette étude montre que la caractéristique pour l'épaisseur 35 nm l'emporte sur les autres épaisseurs et confirme que l'épaisseur 35 nm correspond à l'épaisseur optimale pour

la couche de la PEDOT:PSS. Cette épaisseur correspond à l'efficacité maximale de la cellule de la cellule pérovskite.

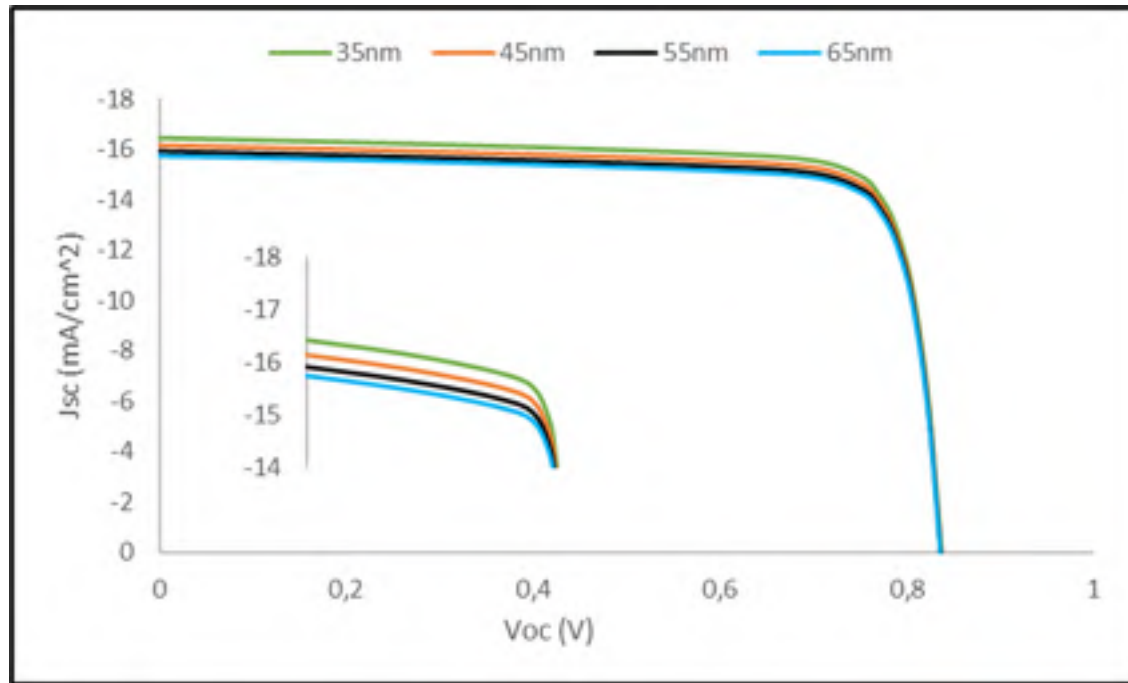


Figure 3.5 Caractéristique J-V en fonction de l'épaisseur de la PEDOT:PSS

### 3.4.2 Couche active

La figure 3.6 montre l'effet de l'épaisseur de la pérovskite sur la densité de courant de court-circuit, la tension du circuit ouvert, le facteur de forme et finalement sur le PCE. Nous pouvons constater que la variation de l'épaisseur de la pérovskite n'agit pas sur la tension du circuit ouvert et le facteur de forme, ils restent quasiment inchangés sur toute la plage de l'épaisseur de 200 nm à 500 nm. Tandis que, le PCE et la densité de courant croient avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à atteindre leur maximum à 400 nm puis commencent à diminuer légèrement. Cette étude de simulation confirme que le film doit avoir une épaisseur optimale de 400 nm, comme indiqué dans la figure 3.6. Ce qui prouve que la pérovskite est un matériau même avec des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres est capable d'avoir une meilleure absorption de la lumière et une meilleure efficacité.

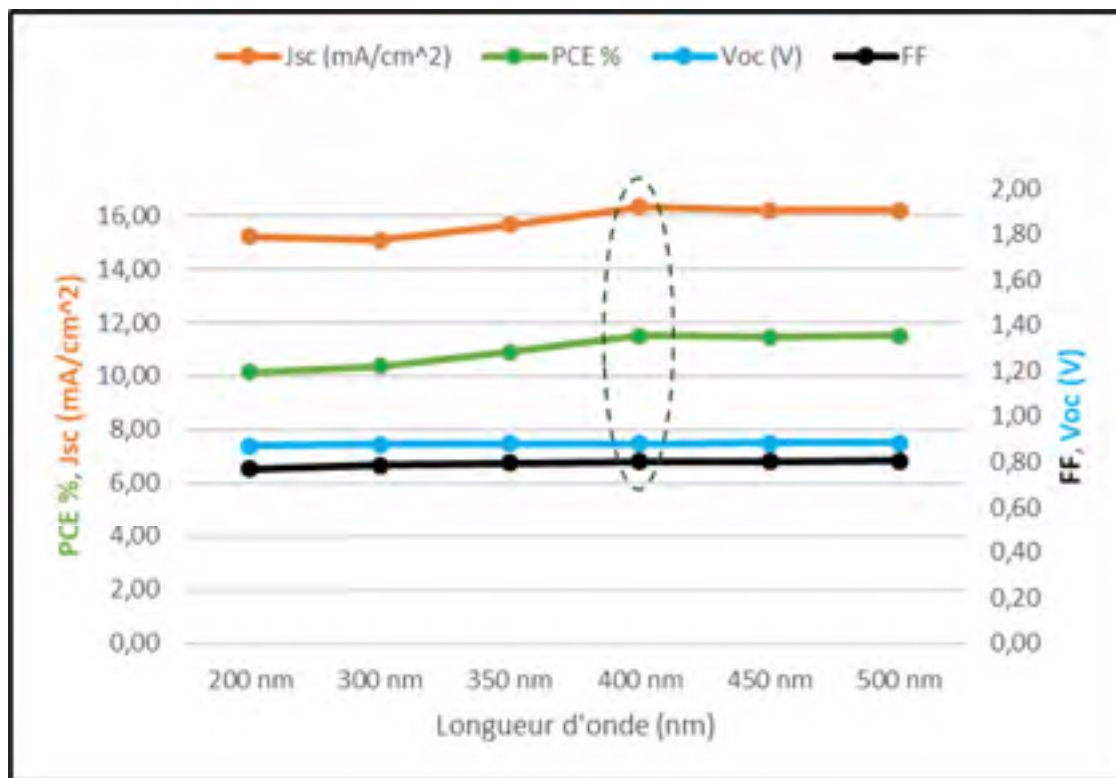


Figure 3.6 Effet de l'épaisseur de la pérovskite

La figure 3.7 représente la caractéristique J-V pour différentes épaisseurs de la pérovskite. Bien que le Voc de la cellule pérovskite reste inchangé lorsqu'on change l'épaisseur de la pérovskite, la densité de courant de court-circuit semble être le paramètre le plus sensible à la variation de l'épaisseur. On constate clairement que la courbe J-V qui correspond à l'épaisseur 400 nm, l'emporte sur les autres épaisseurs. Cette étude vient de confirmer le résultat constaté précédemment à la figure 3.6, que l'épaisseur optimale de la cellule pérovskite est au voisinage de 400 nm et correspond à l'efficacité PCE maximale.

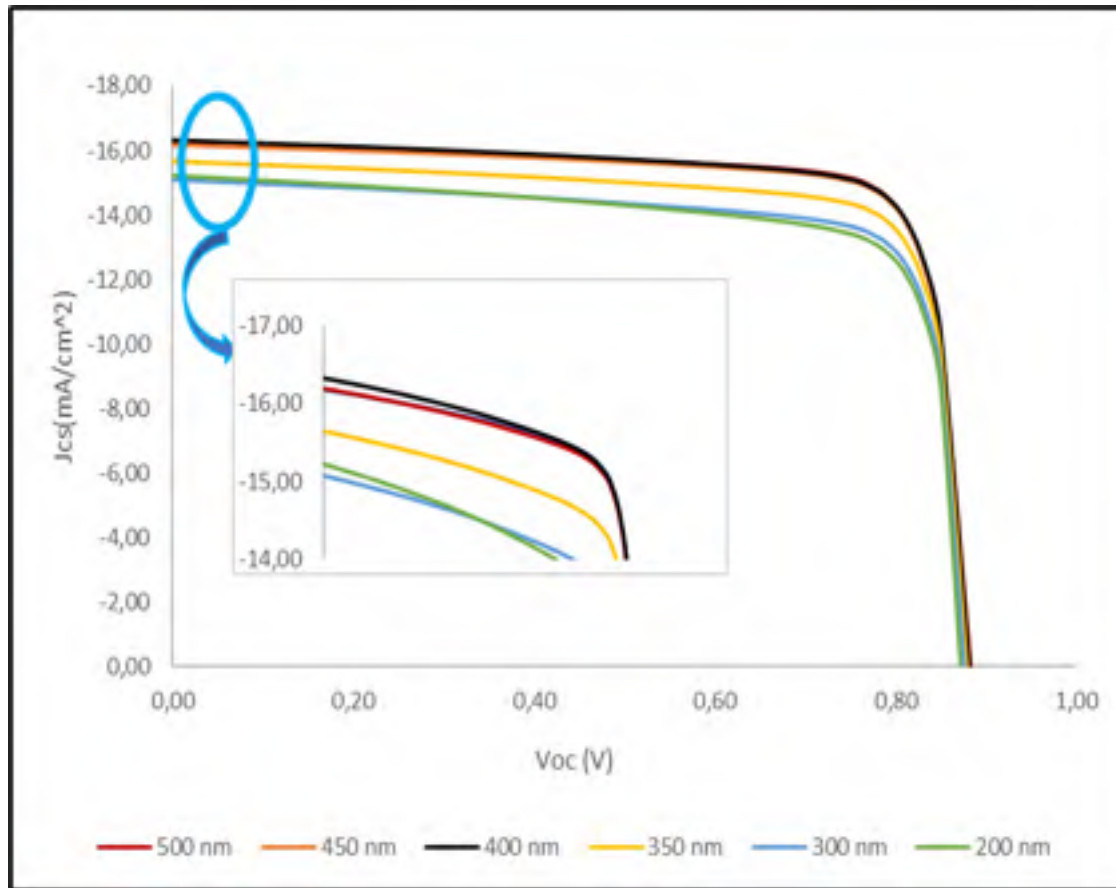


Figure 3.7 Caractéristique J-V en fonction de l'épaisseur de la pérovskite

### 3.4.3 Couche du transport des électrons

La figure 3.8 représente l'effet de l'épaisseur de la couche responsable du transport des électrons C60 à la fois sur le PCE et sur la densité de courant de court-circuit. Dans cette simulation, nous pouvons constater que les courbes obtenues du PCE et de la densité de courant, ont une tendance parabolique et leur variation en fonction de l'épaisseur de la couche C60 est presque similaire. Le PCE et la densité de courant de court-circuit atteignent leur maximum à 30 nm puis décroissent. Cette étude confirme que l'épaisseur optimale de la couche C60 devrait être située au voisinage de 30 nm. Le fullerène C60 est un composé ETL qui sert à bloquer les trous, et favorise la collecte des électrons provenant de la couche active de la pérovskite par l'électrode métallique Ag. IL joue complètement le rôle inverse de la PEDOT:PSS. C'est pourquoi l'optimisation de l'épaisseur de la couche C60 est indispensable

dans le processus de transport et dans la collecte des électrons. La C60 avec une épaisseur optimale, a comme avantage principal la réduction de la barrière énergétique entre Ag et la couche active de pérovskite et facilite par suite la collecte des électrons.

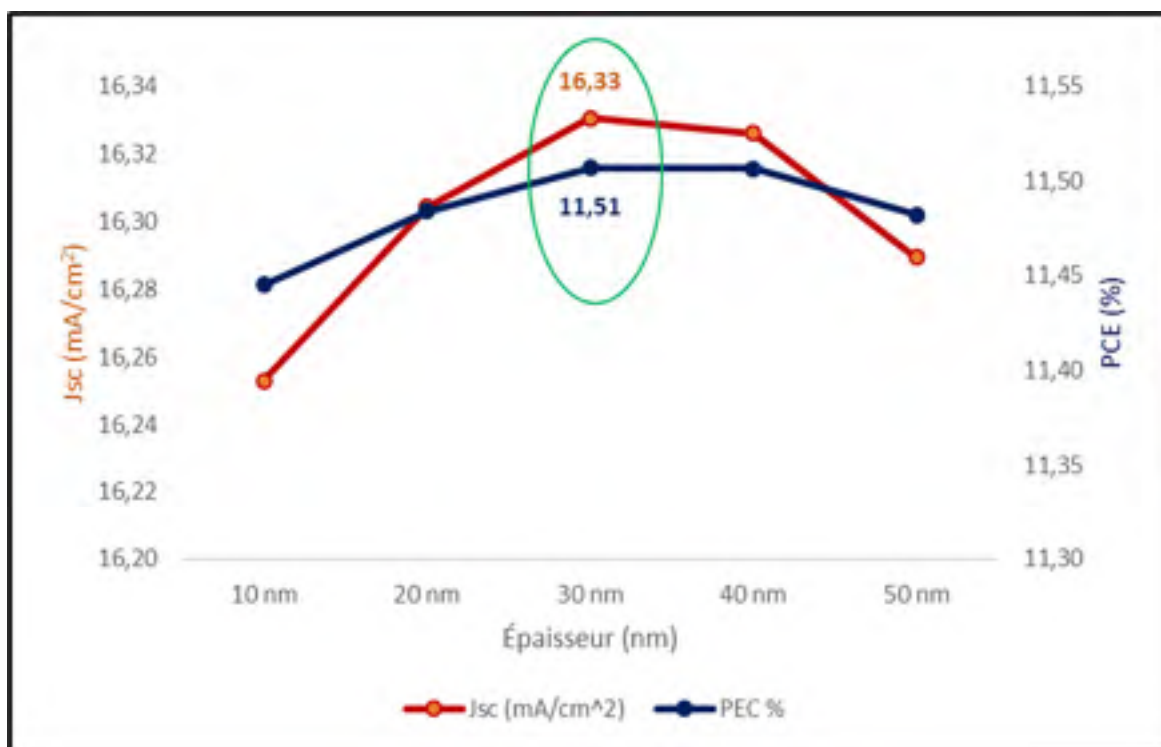


Figure 3.8 PCE et Jsc en fonction de l'épaisseur de C60

La figure 3.9 montre l'efficacité optique du fullerène C60 en fonction de l'épaisseur. Nous pouvons constater que lorsqu'on varie l'épaisseur de la couche C60 de 10 nm à 50 nm, la courbe de l'efficacité optique a une tendance parabolique et son maximum se situe aux alentours de 30 nm. Ce qui confirme le même résultat que nous avons constaté dans l'étude de simulation (figure 3.8) c.-à-d. l'épaisseur optimale de la couche responsable du transport des électrons C60 est au voisinage de 30 nm.

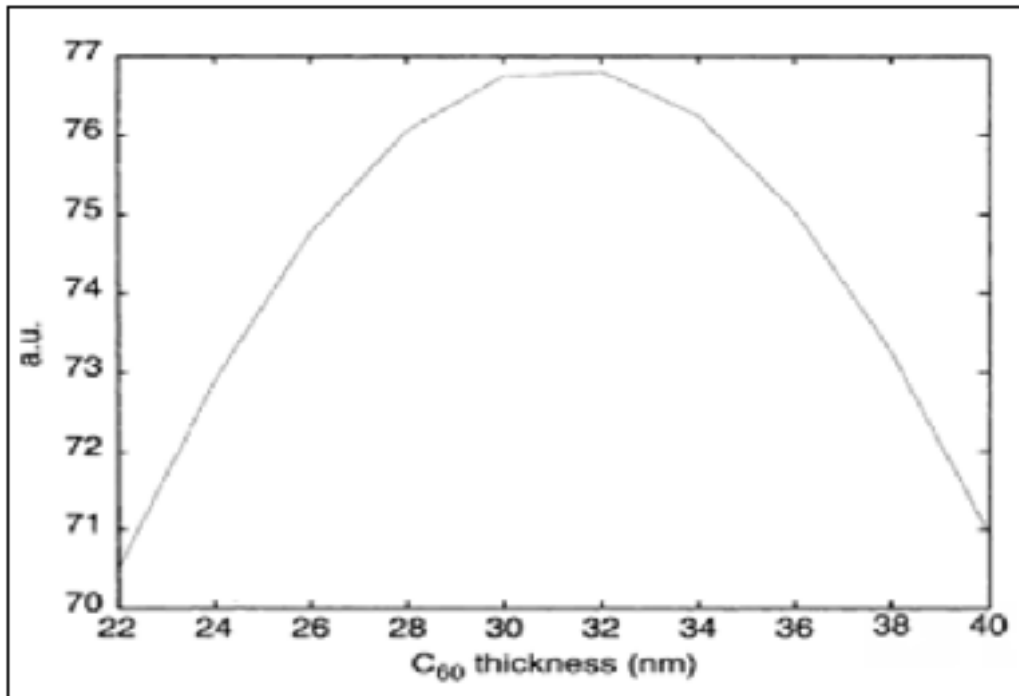


Figure 3.9 Efficacité optique pour C60 en fonction de l'épaisseur  
Tirée de (Sun & Sariciftci, 2005)

#### 3.4.4 Taux de recombinaison des charges

La figure 3.10 représente l'effet de la variation du taux de recombinaison des charges à la fois sur l'efficacité, le facteur de remplissage et sur la densité de courant. Nous pouvons constater que la variation du taux de recombinaison du  $10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-1}$  a fait décroître les courbes du PCE, la densité de courant de court-circuit et le facteur de remplissage. En effet, tant que le taux est inférieur à  $10^{-3}$  le PCE, le FF et la densité du courant sont aux maximums, mais quand le taux de recombinaison est supérieur à  $10^{-3}$  on constate une chute considérable de ces trois paramètres. Une variation de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  du taux de recombinaison a causé une diminution de 30 % de l'efficacité maximale PCE. L'augmentation du taux de recombinaison donnera la chance aux charges de se recombiner avant qu'elles atteignent les électrodes, ce qui affecte énormément le rendement de la cellule photovoltaïque.



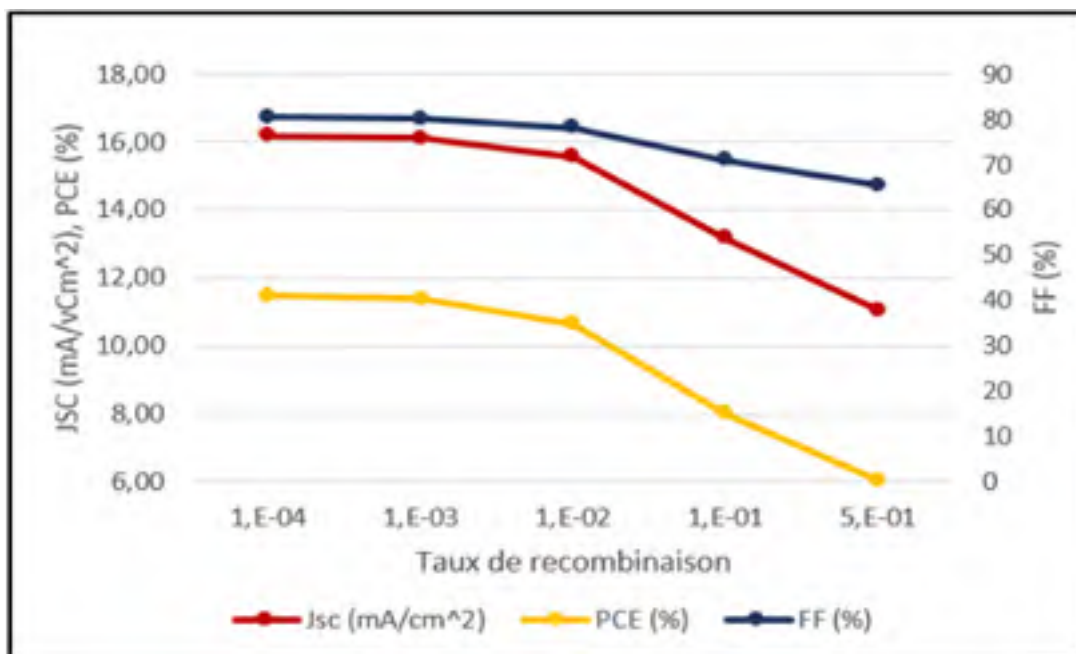


Figure 3.10 L'effet du taux de recombinaison sur le PCE et Jsc

La figure 3.11 représente la caractéristique J-V de la cellule pérovskite en fonction du taux de recombinaison des charges. En effet, dans cette simulation nous avons varié le taux de recombinaison de  $10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-1}$ , pour voir son effet sur la caractéristique J-V. Le résultat de la simulation montre clairement que l'augmentation du taux de recombinaison des charges diminue la performance de la cellule photovoltaïque. La densité de courant de court-circuit est le paramètre le plus sensible à la variation du taux de recombinaison, elle diminue quand le taux de recombinaison augmente, tandis que l'effet de la tension du circuit ouvert  $V_{oc}$  reste quasiment faible.

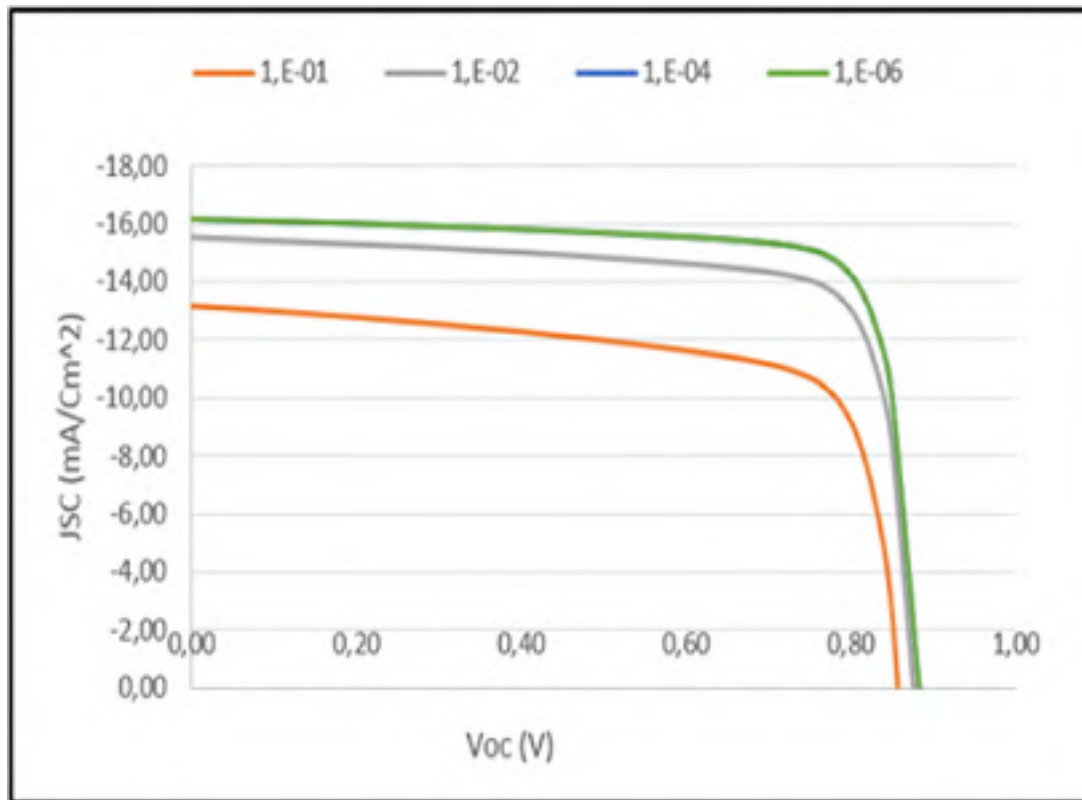


Figure 3.11 La caractéristique J-V en fonction du taux de recombinaison

### 3.4.5 Mobilité électronique

La figure 3.12 montre l'effet de la mobilité électronique sur le PCE et le facteur de remplissage. Dans cette simulation nous avons pris la mobilité des trous constante  $\mu_n=0.01$  (cm/V.s) puis nous avons évalué le PCE et le FF respectivement pour deux mobilités de trous différents  $\mu_{p1}=0.01$  (cm/V.s) et  $\mu_{p2}=10^{-5}$  (cm/V.s). Quand on fait varier l'épaisseur de la pérovskite de 100 nm à 400 nm, on constate que la mobilité élevée des trous  $\mu_{p1}=0.01$  (cm/V.s) améliore l'efficacité de la cellule pérovskite, par contre une faible mobilité des trous comme  $\mu_{p2}=10^{-5}$  (cm/V.s) cause une détérioration de la performance de la cellule. Nous constatons aussi que, quand l'épaisseur est grande et la mobilité des trous est faible plus considérable serait la diminution du PCE. Une grande mobilité électrique permet aux charges de franchir les électrodes avant d'être recombinaisonnés.

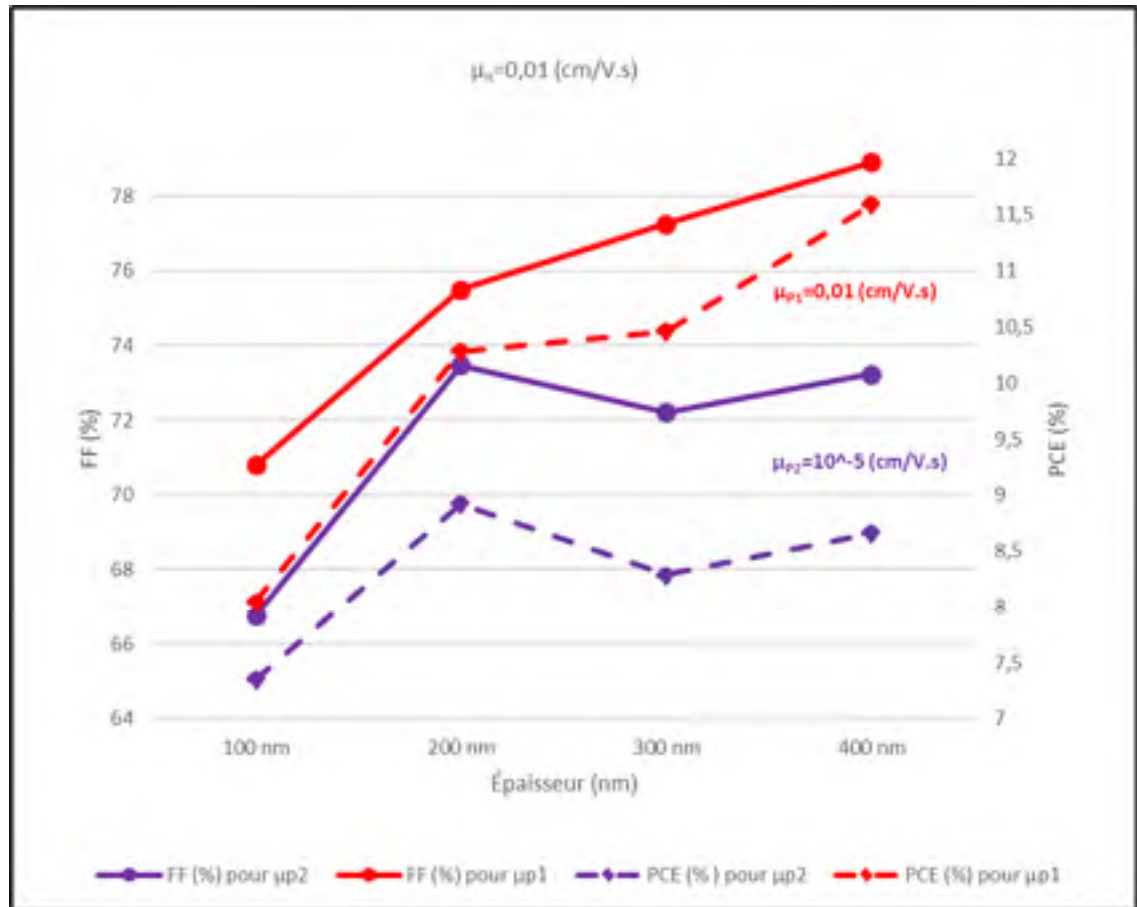


Figure 3.12 PCE et FF en fonction de la mobilité des trous

### 3.4.6 Effet du BG de la pérovskite

La figure 3.13 montre l'effet de la valeur de l'énergie de la bande interdite de la pérovskite sur le PCE, le facteur de remplissage, la densité de courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert. Dans cette simulation, nous avons considéré que l'épaisseur de la pérovskite est constante, puis nous avons varié le BG de la pérovskite de 1.2 eV à 1.9 eV, ensuite nous avons évalué respectivement le Voc, le FF, le Jsc et le PCE. Nous pouvons constater du résultat de la simulation que la variation du BG n'agit pas sur la densité du courant de court-circuit, cependant son influence est importante sur les autres paramètres. Le PCE augmente progressivement avec le BG, et atteint son maximum au voisinage de 1.7 eV, puis demeure stable. Nous pouvons constater aussi que la variation du BG de 1.3 eV à 1.7 eV conduit à une

augmentation de la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  ce qui améliore le rendement de la cellule pérovskite. La variation du BG fait augmenter le FF, il atteint son maximum au voisinage de 1.45 eV puis diminue légèrement au-delà de cette valeur. On déduit donc de cette étude que la variation de la bande interdite s'accompagne par une augmentation du  $V_{oc}$  jusqu'à une valeur limite, mais au-delà de cette limite l'effet de l'augmentation du BG n'a aucune influence sur le  $V_{oc}$ . La BG de la pérovskite est ajustable de 1.1 eV à 2.3 eV et responsable du spectre d'absorption de la lumière. La modulation du BG constitue un paramètre très important dans l'ingénierie des cellules pérovskites et son rôle influence beaucoup l'efficacité de la cellule solaire.

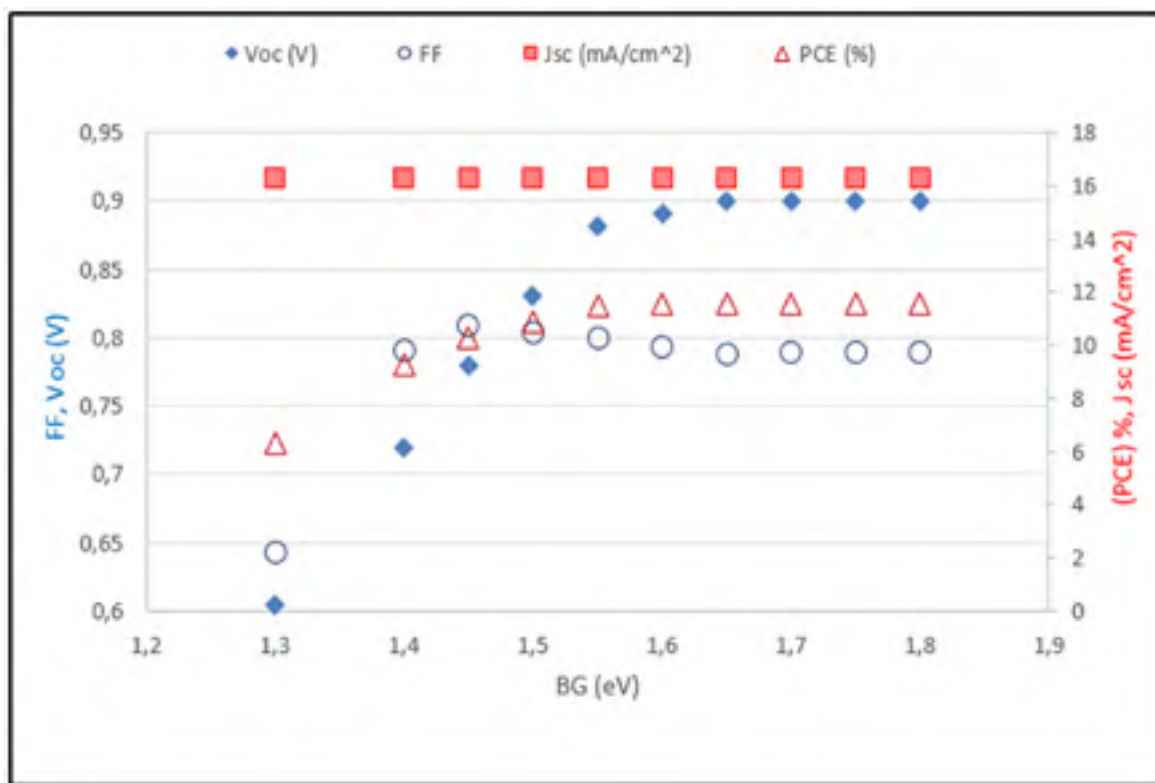


Figure 3.13 Effet de la variation du BG sur le  $V_{oc}$ , FF,  $J_{sc}$  et PCE

### 3.5 Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre, la simulation numérique de la cellule pérovskite par le logiciel SETFOS. Cette étude a pour objectif d'optimiser certains paramètres électriques et géométriques pour obtenir un meilleur rendement.

Après une étude comparative sur l'efficacité de quelques configurations de cellules pérovskite, la simulation numérique nous a permis de définir le choix de l'architecture appropriée de la cellule pérovskite. Toutefois, en simulation il a été facile de voir l'influence des différents paramètres tels que : la mobilité électronique, le taux de recombinaison, l'épaisseur et l'énergie de la bande interdite de la pérovskite sur la performance de la cellule solaire.

Cette étude nous a permis aussi de comprendre le rôle de certains paramètres et de différents matériaux constituant la cellule PV et leurs effets sur l'efficacité. C'est une étude qui va nous aider à optimiser certains paramètres, et minimiser les pertes, et va aussi nous servir de guide pour les expériences de fabrication de la cellule pérovskite.

Dans le chapitre suivant, nous nous attacherons à l'optimisation de différentes couches de la cellule pérovskite par différentes techniques de caractérisation, cette étude va nous permettre d'optimiser aussi le temps et la température de recuit de la pérovskite.



## **CHAPITRE 4**

### **OPTIMISATION DES COUCHES DE LA CELLULE PÉROVSKITE**

#### **4.1 Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude d'optimisation des différentes couches de notre cellule solaire pérovskite. En premier lieu, nous avons étudié l'absorption de la couche pérovskite, puis nous avons fait aussi une optimisation de la température et du temps de recuit de la couche pérovskite en utilisant la caractérisation XRD. Finalement, le chapitre sera clôturé par l'optimisation des épaisseurs des autres couches de la cellule photovoltaïque par la technique de spectroscopie ultraviolet visible.

#### **4.2 Optimisation de la couche pérovskite**

L'optimisation de la couche pérovskite est un facteur important dans la réalisation de la cellule pérovskite. Dans cette partie on va s'intéresser principalement à l'optimisation de la température et du temps de recuit de la pérovskite, qui sont deux paramètres importants qui influencent la cristallinité de la couche pérovskite.

##### **4.2.1 Optimisation de la température de recuit**

Nous avons procédé à un recuit des couches pérovskites sous différentes températures, puis nous avons fait une caractérisation optique de ces échantillons. La figure 4.1 représente le recuit de trois couches de pérovskite déposées sur des substrats du verre, les couches ont mêmes épaisseurs et sont recuites respectivement à la température 100 °C, 120 °C et 140 °C. La température de recuit agit sur la qualité de la couche mince de la pérovskite. Les images optiques de la morphologie du film montrent que l'augmentation de la température de recuit de 100 °C à 140 °C augmente considérablement la taille des îlots. En effet, la croissance naturelle des nanofils de pérovskite dans les conditions ambiantes est spécifiquement orientée (Qiao et al., 2016), cette croissance est remplacée par des domaines cristallins qui croissent

avec la température, ce phénomène est favorisé par le taux élevé d'évaporation du solvant. Les basses températures favorisent donc l'autoassemblage suivant des orientations cristallographiques orientées ce qui pourrait être expliqué par l'évaporation lente du solvant, tandis que les hautes températures favorisent le processus du mouvement thermique de la molécule  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_3$  en créant des domaines cristallins aux lieux des nanofils orientés. La figure 4.1 (c) montre que la croissance des îlots est plus importante et correspondent à la température la plus élevée 140 °C. Cependant, une haute température dégrade la cristallisation du film pérovskite et il le rend moins dense ce qui pourrait affecter négativement la qualité du film pérovskite.

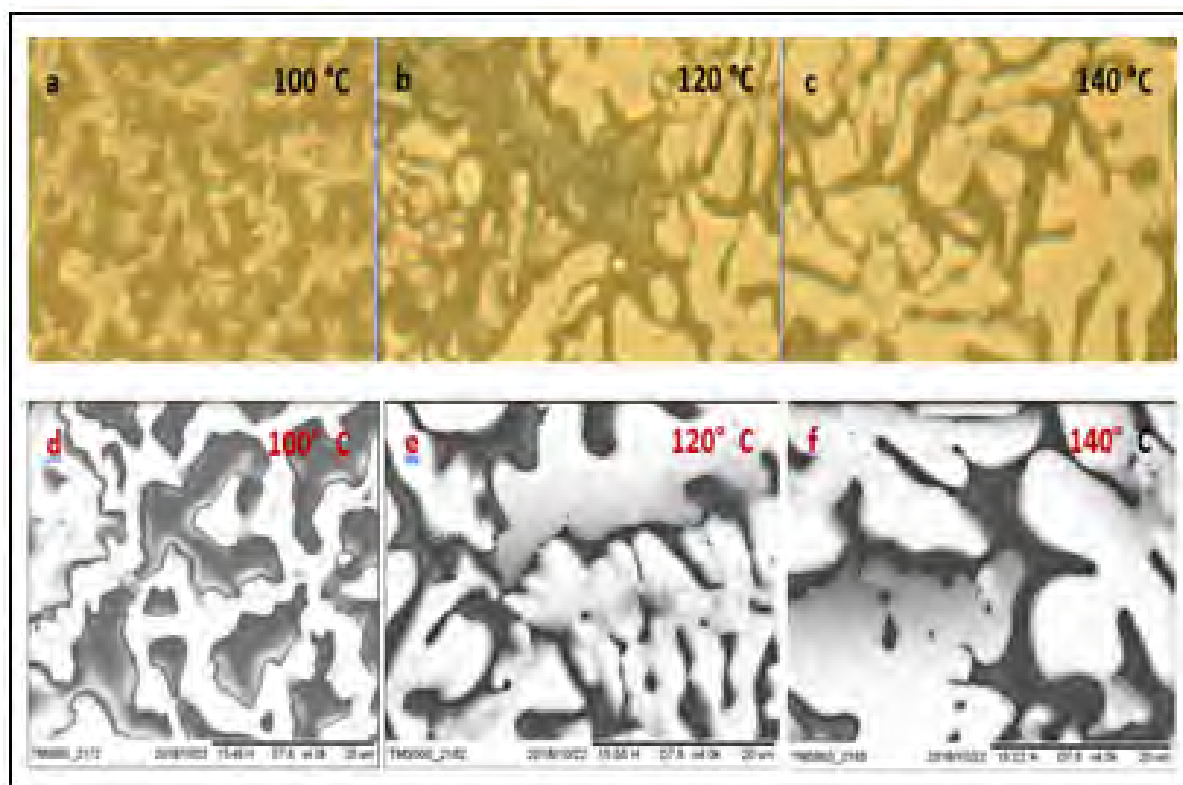


Figure 4.1 Images du microscope optique du film pérovskite (a, b et c), images du SEM avec un grossissement de 4k (d, e et f)

Nous avons fabriqué des couches de pérovskite à des températures de recuit de 100 °C, 120 °C et 140 °C, ensuite nous avons fait une caractérisation de ces échantillons par spectroscopie ultraviolet visible et par diffraction des rayons X (XRD). Nous pouvons constater du spectre



d'absorption en fonction de la longueur d'onde (figure 4.2) que la capacité d'absorption des couches est impérativement dépendante du temps de recuit. La pérovskite recuite à 120 °C a une capacité d'absorbance plus importante que les autres films recuits respectivement à des températures de 100 °C et 140 °C. Cette caractérisation au niveau de la température de recuit une fois jumelée avec l'analyse de diffraction des rayons X, pourrait nous confirmer la température de recuit optimale. Nous voulons signaler que dans le test d'absorption nous n'avons pas déduit l'effet du substrat de verre puisque le test a pour objectif de comparer l'absorption de différentes épaisseurs de pérovskite, le verre est transparent dans le domaine visible mais ne l'est pas dans l'ultra-violet ce qui explique l'absorption élevée au voisinage de 300 nm.

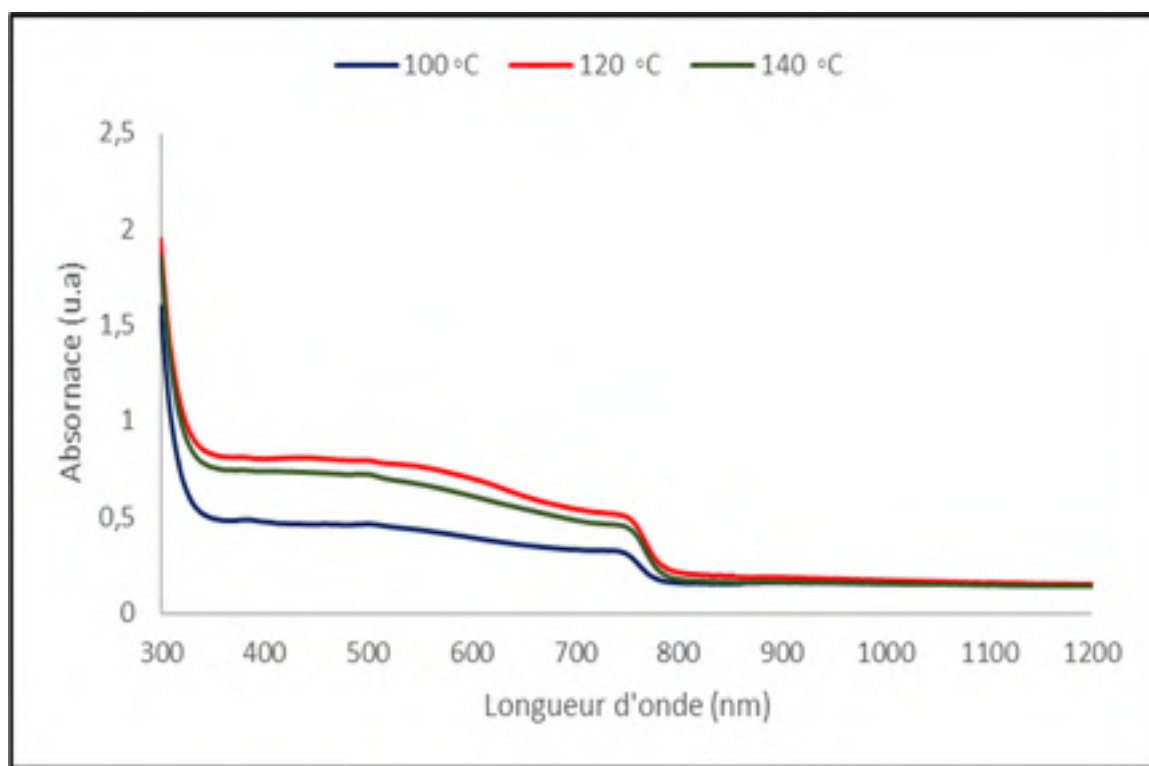


Figure 4.2 Absorption de la couche pérovskite en fonction de la température du recuit

La figure 4.3 montre la caractérisation par diffraction des rayons X des films recuits à des températures de 100 °C, 120 °C et 140 °C. Conjointement avec l'étude de l'absorption, la technique X-Ray Diffraction (XRD) montre que la température de recuit de 140 °C dégrade la

qualité du film, l'intensité des pics sont plus faible comparativement avec les températures de 100 °C et 120 °C (figure 4.3), cette dégradation est causée principalement par l'évaporation de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  rapide quand la température est trop élevée. Les résultats de l'absorbance et de la diffraction des rayons X, nous permettent de déduire que la température de 120 °C représente donc la température optimale de recuit de la couche pérovskite.

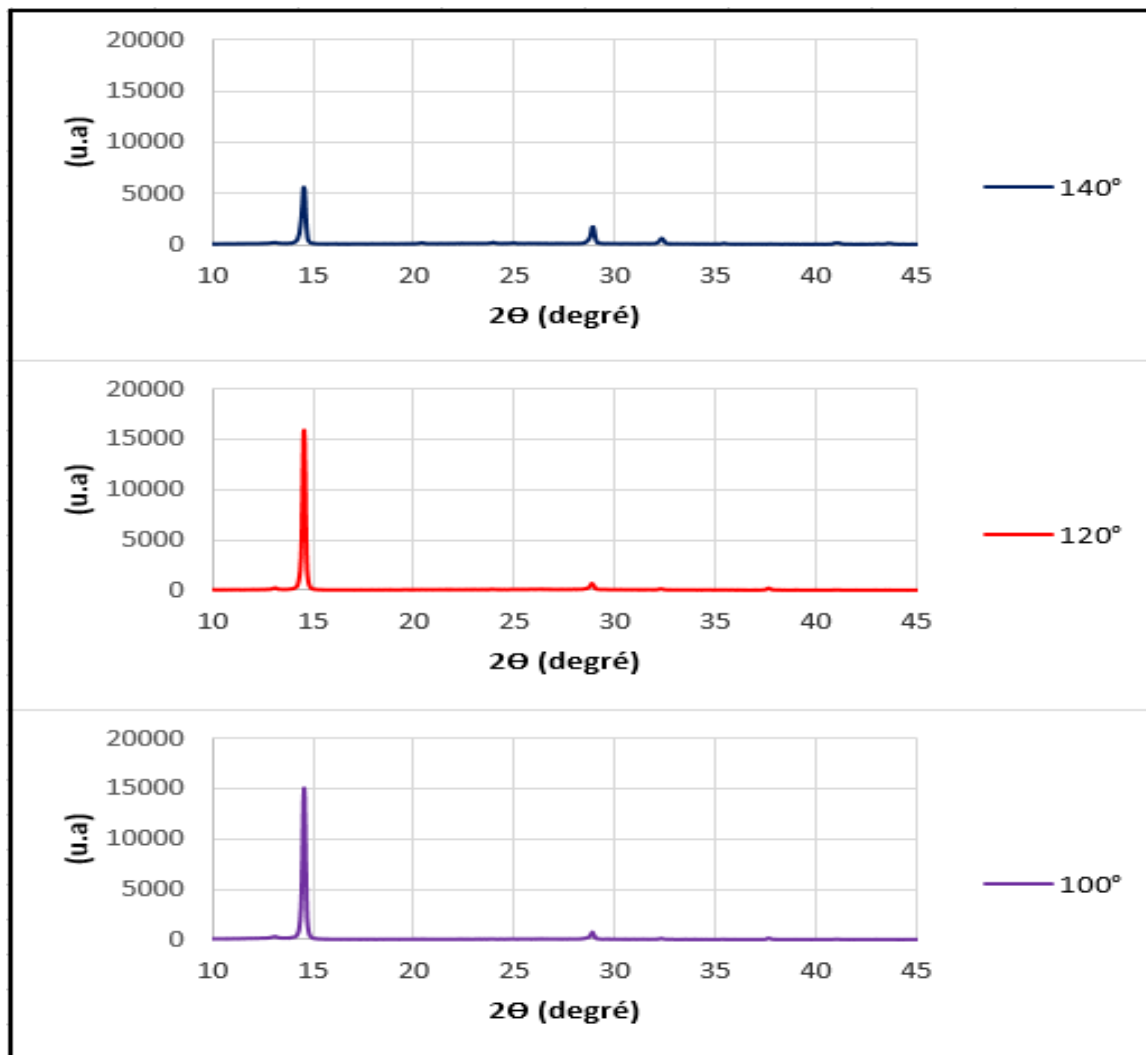


Figure 4.3 XRD de la couche pérovskite en fonction de la température de recuit

#### 4.2.2 Optimisation du temps de recuit

Dans cette partie, nous avons fabriqué des couches de pérovskite sur des substrats du verre, puis nous les avons recuites à la température optimale de 120 °C (comme montrée à la section

4.2.1), mais selon des temps de recuit respectivement de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn. Ensuite, nous les avons caractérisées respectivement par les techniques de spectroscopie ultraviolet visible et de diffraction des rayons X (XRD).

La croissance de la couche mince pérovskite est dépendante du temps de recuit de la couche pérovskite. Au début de la phase de dépôt, la couleur de la couche est jaune, puis commence de plus en plus à devenir plus sombre plus que le temps de recuit augmente. Pour pouvoir optimiser le temps de recuit de la couche pérovskite, nous avons procédé en premier lieu au test de l'absorbance spectrale puis deuxièmement à l'analyse XRD.

La figure 4.4 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde des couches pérovskites recuits à 120 °C, pendant des temps de recuit de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn. Le temps de recuit agit sur la croissance cristalline de la couche mince pérovskite, elle se constate selon le changement de la couleur de la couche durant le processus de recuit, une fois la couleur de la couche mince est rendue complètement sombre, cela indique que sa cristallinité est meilleure. La figure 4.4, montre clairement que l'absorbance maximale correspond au temps de recuit de 90 mn. On constate aussi que, pour un temps de recuit très long la capacité d'absorbance de film diminue et sa qualité se détériore. Outre, dans la même figure on peut constater que la longueur d'onde maximale du spectre d'absorption est 790.03 nm, ce qui correspond à un BG de 1.57 eV de la pérovskite utilisée  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Nous pouvons constater aussi que l'absorption élevée au-dessous de 320 nm, est expliquée par le fait que le substrat du verre n'est pas transparent dans cette plage ce qui explique l'absorption des rayons UV.

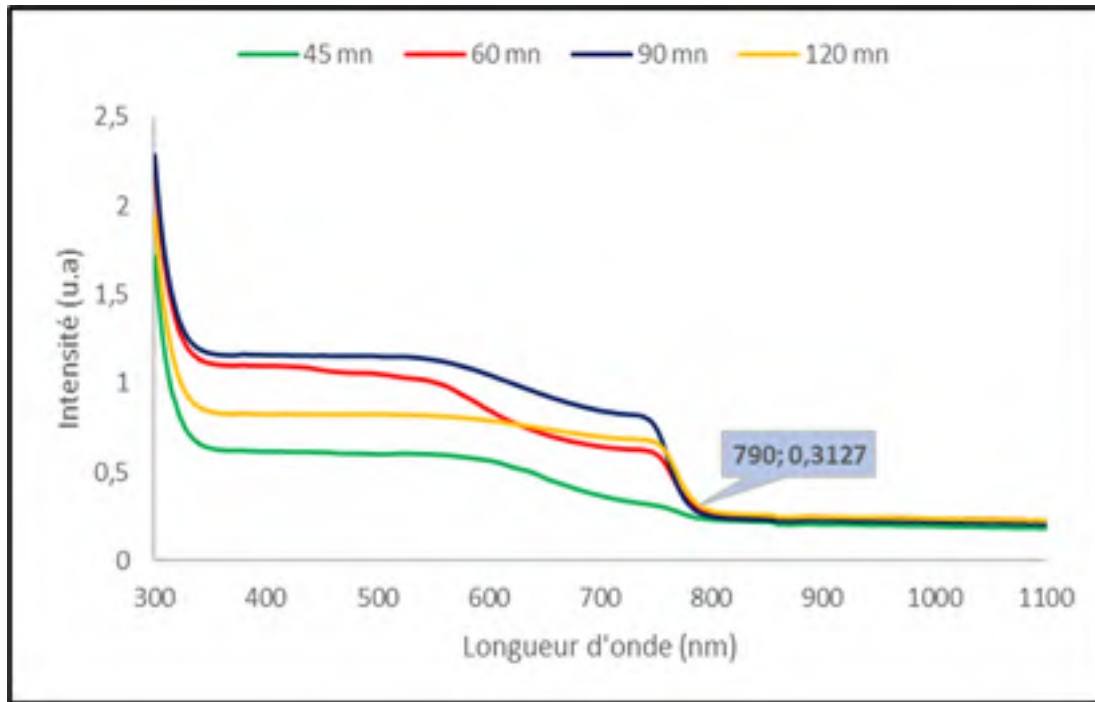


Figure 4.4 Absorption de la couche pérovskite en fonction du temps du recuit

Conjointement à la caractérisation par la spectroscopie ultraviolet visible, nous avons fait une caractérisation XRD des couches de la pérovskite recuites à 120 °C pendant des temps de recuit différents. La figure 4.5 montre les spectres de diffraction des rayons X des couches de la pérovskite recuites pendant des temps de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn. Nous pouvons constater que le pic 12.8 observé dans la couche recuite pendant 45 mn est attribué à la diffraction du  $\text{PbI}_2$  qui peut être expliqué par une réaction incomplète de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  et  $\text{PbI}_2$ , cependant, les pics  $14.55^\circ$ ,  $28.9^\circ$  et  $41.3^\circ$  correspondent respectivement aux plans cristallins (110), (220) et (310) (Lei et al., 2015). L'augmentation du temps de recuit a fait disparaître complètement le pic de  $\text{PbI}_2$  respectivement dans les couches recuites à 60, 90 et 120 mn. À partir de 60 mn de recuit, la couche pérovskite prend la couleur noire et devient plus opaque, mais au-delà de 90 mn de recuit la qualité de la couche commence à se dégrader et l'intensité des plans cristallins devient faible. Ces résultats se concordent parfaitement avec le test de l'absorption de la couche en fonction de temps de recuit présenté à la figure 4.4, les couches avec un temps de recuit long ne sont plus denses et leurs capacités d'absorption diminuent. Cette caractérisation nous a permis de confirmer que le temps optimal pour une meilleure

performance est celui qui correspond à une intensité des pics maximale, ce qui nous amène à déduire que le temps de recuit optimal est de 90 mn pour la température de 120 °C.

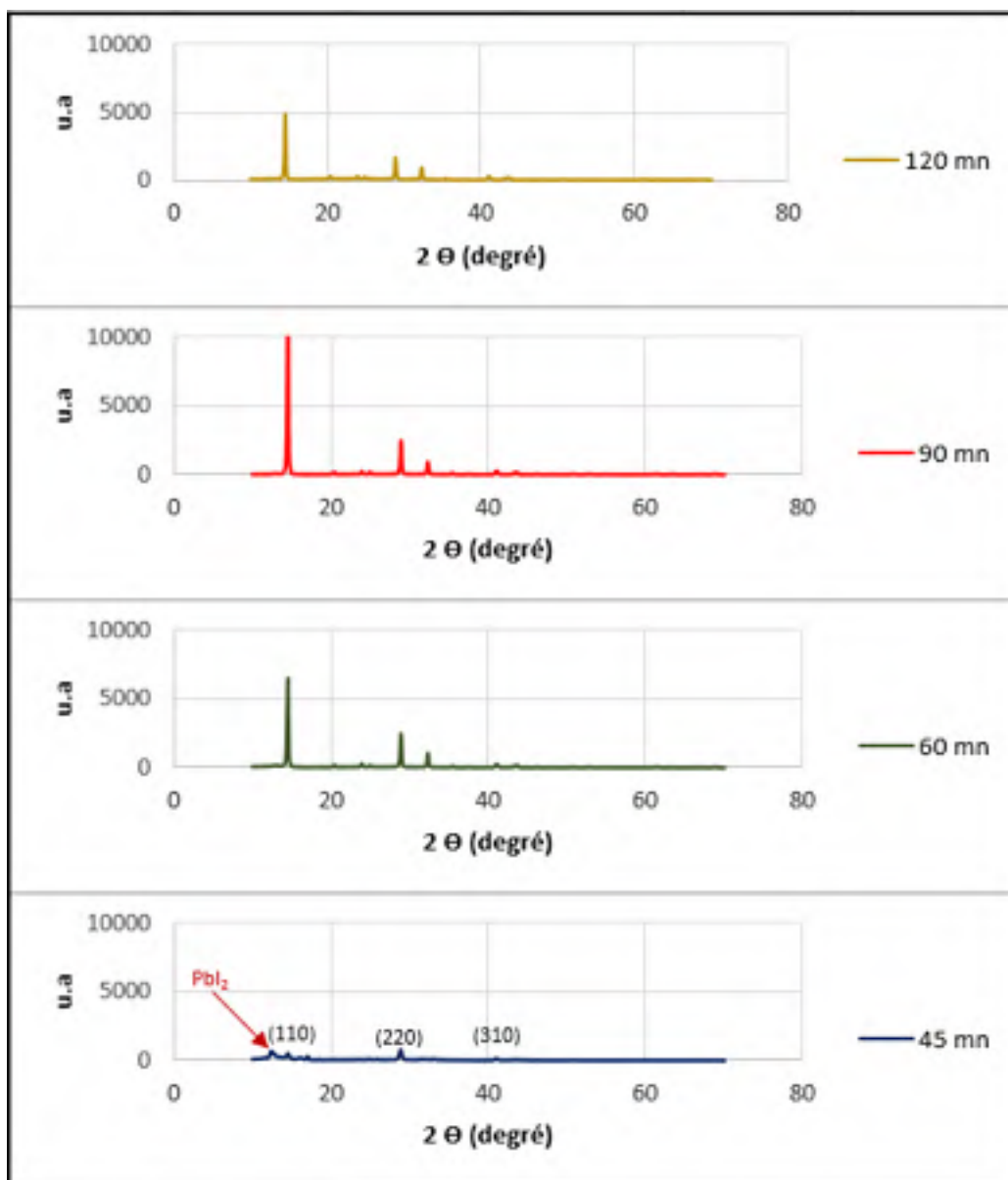


Figure 4.5 Spectre XRD de la couche pérovskite en fonction de temps de recuit

### 4.3 Optimisation des épaisseurs des couches de la cellule pérovskite

L'épaisseur de la couche pérovskite constitue un des paramètres importants qui influence le fonctionnement de la cellule pérovskite. L'épaisseur des couches agit sur la capacité de la cellule pérovskite à absorber la lumière. C'est pourquoi, l'optimisation de l'épaisseur est essentielle pour l'amélioration de l'efficacité de la cellule.

#### 4.3.1 Couche pérovskite

La pérovskite est un matériau qui possède des propriétés physiques intéressantes pour le domaine photovoltaïque. Cependant, les cellules solaires à pérovskite sont sensibles à l'humidité. Pour corriger l'instabilité de la cellule pérovskite par rapport à une humidité relative élevée, une des solutions utilisées est la formation d'une pérovskite mixte aux halogénures (Park, 2015). En effet, la diminution de l'effet de l'humidité pourrait se corriger par la création d'une pérovskite hybride en mélangeant en solution le  $\text{MAPbI}_3$  et de  $\text{MAPbCl}_3$  pour donner la pérovskite hybride  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Étant donné que la phase solide obtenue par le mélange du tri-iodure et le trichlorure pérovskite ayant des BG différents permet un contrôle de la couleur et un réglage de la bande interdite, (Nanduri, Siddiki, Chaudhry, & Alharthi, 2017, June).

Généralement, l'épaisseur optimale de la couche pérovskite hybride est nécessairement dépendante de l'énergie du BG. La figure 4.6 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Ces couches de différentes épaisseurs sont recuites à 120 °C pendant 120 mn. Nous pouvons constater que l'absorbance est maximale respectivement pour l'épaisseur de 360 et 390 nm avec une légère augmentation pour 390 nm (figure 4.6). Quand l'épaisseur de la couche pérovskite devient de plus en plus mince, l'absorbance diminue automatiquement. De plus, on peut constater qu'au-delà du spectre visible, la variation de l'épaisseur n'a aucun effet sur l'absorption de la lumière et que toutes les couches ont quasiment la même absorbance. Cependant, l'absorbance élevée dans le domaine des ultra-violet est causée par le substrat du verre. L'énergie de la bande interdite de la pérovskite  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (1.57 eV) limite la longueur d'onde d'absorption maximale à 790

nm, ce qui justifie la chute de l'absorption de la lumière des couches pérovskite au-delà de l'infrarouge.

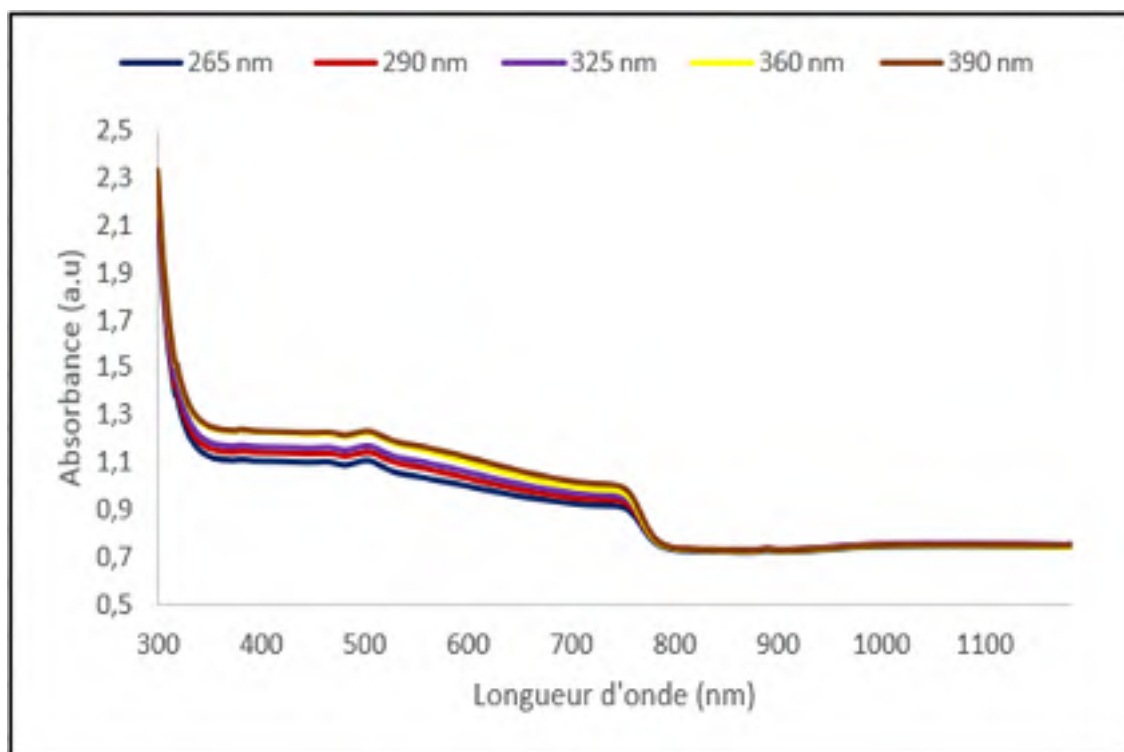


Figure 4.6 Absorption de la couche pérovskite en fonction de l'épaisseur

#### 4.3.2 Couche PEDOT:PSS

Dans cette partie, nous allons étudier l'absorbance des couches de la PEDOT:PSS déposées par Spin Coating. Ces couches ayant des épaisseurs différentes, sont recuites à 120 °C pendant 15 mn. Cette étude a comme objectif d'optimiser l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS responsable du transport des trous dans la cellule pérovskite. La figure 4.7 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde des couches de la PEDOT:PSS. Nous pouvons constater dans la même figure que l'absorbance est maximale pour la couche faite à 3000 rpm, cette couche correspond donc à l'épaisseur la plus épaisse. Cependant, la couche de 6000 rpm représente l'absorbance la plus faible et correspond donc à la transmittance la plus élevée avec une épaisseur de 35 nm. Une épaisseur à faible absorbance favorise le passage de la lumière à

la couche active pérovskite et améliore l'efficacité de la cellule pérovskite. Nous pouvons constater aussi que l'absorption élevée au voisinage de 320 nm est due principalement à l'absorption des UV par le substrat du verre. Cependant, au-delà de l'infrarouge l'absorbance n'est pas sensible à l'épaisseur et par suite toutes les couches ont la même capacité d'absorption.

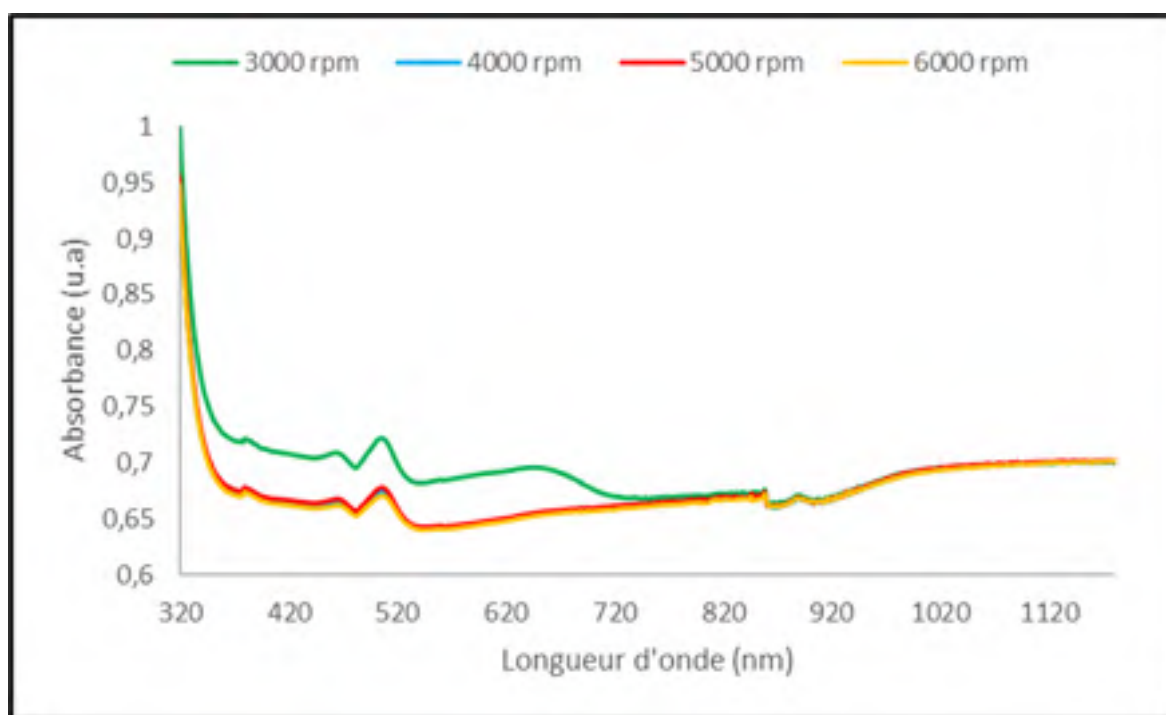


Figure 4.7 Absorption de la couche de PEDOT:PSS en fonction de l'épaisseur

### 4.3.3 Couche C60

L'étude de l'absorption des couches a été faite aussi pour la couche C60, responsable du transport des électrons. Nous avons fabriqué des couches du Fullerène C60 de différentes épaisseurs par évaporation sous vide, puis nous les avons caractérisés par la technique de la spectroscopie ultraviolet visible. La figure 4.8 montre l'absorbance des couches C60 ayant des épaisseurs de 30 nm, 40 nm, et 50 nm. Nous pouvons constater que la couche de 50 nm d'épaisseur offre une meilleure absorbance. Cependant, au voisinage de 280 nm, l'absorption importante est expliquée par le fait que le verre n'est pas transparent dans le domaine des UV,



mais, au-delà du domaine du visible, l'absorbance du fullerène C60 reste inchangée et la variation de l'épaisseur de la couche n'a aucun effet.

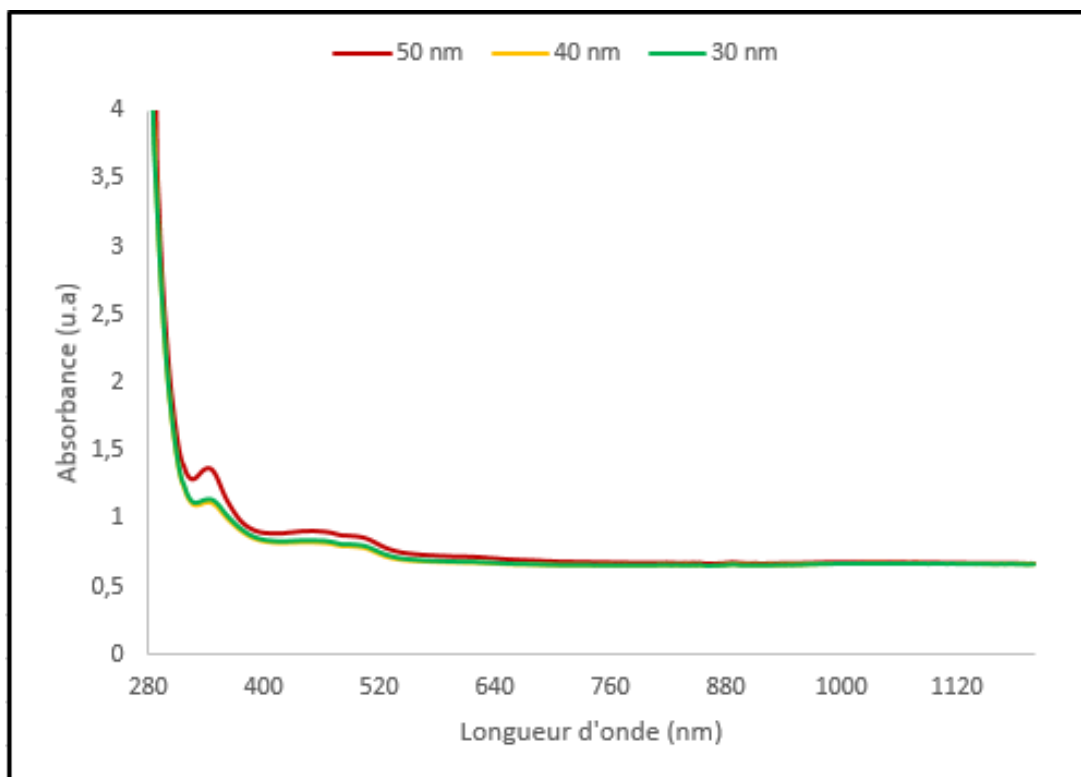


Figure 4.8 Absorbance des couches C60 en fonction de l'épaisseur

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude d'optimisation de l'épaisseur des différentes couches de notre cellule solaire. Dans cette étude nous avons utilisé deux techniques de caractérisation, la spectroscopie ultraviolette visible et la diffraction des rayons X. la première technique nous a permis d'optimiser chaque épaisseur en nous basant sur sa capacité d'absorption de la lumière. Cependant, la deuxième technique de caractérisation (XRD) nous l'avons utilisé exclusivement pour la couche active pour compléter l'étude de l'absorbance de la couche pérovskite. La technique XRD nous a permis de comprendre l'effet de la température et le temps de recuit sur la cristallinité de la pérovskite et aussi d'optimiser ces deux paramètres.

Cette étude nous a permis d'optimiser respectivement l'épaisseur de la couche HTL à 35 nm, la couche active à 390 nm et finalement la couche ETL à 50 nm. De plus, pour la couche active, cette caractérisation nous a été utile pour optimiser la température et le temps de recuit de la pérovskite respectivement à 120 °C et à 90 mn. Nous pouvons constater aussi que l'épaisseur optimale de la couche de PEDO:PSS se concorde avec celle simulée. Cependant, pour la pérovskite l'épaisseur optimale est légèrement différente de l'épaisseur simulée, ce qui est dû probablement à la différence du BG et aussi aux mobilités de charges. Pour la couche C60 la différence pourrait être expliquée par le fait que l'évaporation thermique de ce matériau organique, s'accompagne toujours par une variabilité du taux d'évaporation ce qui donne une topographie de surface non plane.

Ces résultats d'optimisation de différentes couches seront appliqués dans la réalisation de la cellule solaire à base de la pérovskite, ce que nous pourrons voir dans le chapitre suivant.

## **CHAPITRE 5**

### **FABRICATION DE LA CELLULE PÉROVSKITE ET OPTIMISATION DE LA COUCHE PÉROVSKITE POUR LA CELLULE TANDEM**

#### **5.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons présenter en premier lieu les étapes de la réalisation de la cellule pérovskite. Ensuite, nous exposons l'étude d'optimisation de l'épaisseur de la couche pérovskite pour la cellule tandem 4T. Le chapitre sera clôturé par une interprétation de tous les résultats.

#### **5.2 Réalisation de la cellule pérovskite**

Plusieurs techniques sont utilisées dans la fabrication des cellules solaires pérovskites. Cependant, dans notre réalisation nous nous intéressons à trois techniques, la technique Spin Coating pour le dépôt de la couche responsable du transport des trous (HTL), la technique d'impression Slot Die pour la couche active et la technique d'évaporation sous vide pour déposer successivement la couche responsable du transport des électrons (ETL) ainsi que l'électrode métallique. Le choix de ces différentes techniques de dépôt a pour but d'éviter les problèmes de l'interface causé par l'effet de l'orthogonalité des solvants, dans le cas d'une cellule complètement imprimée.

Cette étude concerne la fabrication de la cellule pérovskite. L'architecture étudiée est celle choisie à la section 3.3.1 qui est l'ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag. Toutes les étapes expérimentales de la réalisation de la cellule solaire seront présentées dans cette partie.

##### **5.2.1 Fabrication de la couche HTL**

Les substrats d'ITO sont nettoyés dans une solution à détergent, rincé à l'eau d'ionisé. Ensuite, ils sont mis successivement dans l'acétone, l'isopropanol puis dans un bain ultrasonique,

pendant 5 mn pour chaque étape. Les substrats sont séchés par un jet d'azote ensuite, ils sont traités au plasma  $O_2$  pendant 10 mn pour éliminer toute trace de matière grasse, puis ils sont déposés dans une plaque chauffante à  $120^\circ C$  pour éliminer les particules  $H_2O$ . La solution PEDOT:PSS (Clevios AI4083, Ossila), est filtrée à 0.45 micron et ensuite déposée sur les substrats d'ITO par centrifugation (tournée) à 6000 rpm pendant 30s puis recuits à  $120^\circ C$  pendant 15 mn (Ossila, 2019a). Les couches déposées de la PEDOT:PSS responsable du transport des électrons possèdent des épaisseurs au voisinage de 35 nm.

Au début, nous avons fabriqué nos premières cellules sur des substrats courts commercialisés de ( $25 \times 25 \text{ mm}^2$ ). Nous avons constaté que la qualité des films pérovskites n'était pas parfaite. En effet, la longueur réduite des substrats ne permet pas un écoulement uniforme de l'encre pérovskite par la technique Slot Die. Le défaut apparaît généralement, au début de substrat (zones marquées en jaune à la figure 5.1) ce qui en résulte une couche non uniforme. La différence du contraste entre le début et la fin d'impression, est due principalement à la transition entre la formation du ménisque et le début de l'impression, ce qui crée deux zones non identiques.



Figure 5.1 Défauts d'impression par Slot Die sur substrat court

Ce dépôt non uniforme de la pérovskite sur les substrats courts a causé une détérioration de l'efficacité des cellules solaires, comme montré au tableau 5.1. Cette mauvaise performance des cellules pérovskites fabriquées, nous a poussé à concevoir des substrats longs personnalisés, susceptibles d'améliorer la qualité de la couche pérovskite et de pouvoir corriger davantage l'efficacité des cellules fabriquées.

Tableau 5.1 Paramètres des cellules pérovskites fabriquées sur substrats courts

Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
0,10	15,76	24,33	0,38
0,05	11,40	22,96	0,13
0,08	13,41	24,74	0,26
0,05	10,68	23,90	0,13
0,10	16,94	24,97	0,44
0,05	10,58	23,76	0,13

Pour améliorer la qualité des dépôts des couches de la pérovskite, la solution la plus convenable serait de concevoir des substrats plus longs mieux adapter à la technique Slot Die, et qui permettent un écoulement uniforme de l'encre pérovskite et favorisent la formation des surfaces bien remplies. La conception des substrats longs pourrait offrir une excellente topographie de surface.

Nous avons conçu les substrats d'ITO par photolithographie, les substrats d'ITO sont coupés selon des surfaces de 75x25 mm<sup>2</sup>, couverts par la résine puis recuits. Ils sont ensuite exposés aux rayons UV en utilisant le masque (figure 5.2). L'utilisation d'un liquide de développeur permet de transférer le motif dans la résine. Les substrats sont ensuite immergés dans une solution chauffée d'acide constituée de (50 HCL : 50 H<sub>2</sub>O : 5 HNO<sub>3</sub>). Cette solution va attaquer les zones non protégées de l'ITO et permet une gravure chimique. Finalement un nettoyage avec l'acétone permet de transférer le motif du masque vers le substrat. Les substrats fabriqués contiennent 15 zones d'ITO de dimensions 25x3 mm<sup>2</sup>.



Figure 5.2 Masque photolithographie (Dessin Autocad)

### 5.2.2 Fabrication de la couche active

Le dépôt de la couche pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (Ossila, 2019b) par la méthode d'impression Slot Die, nécessite un réglage des paramètres de la machine pour pouvoir contrôler l'épaisseur et la qualité de la couche mince fabriquée. Il faut donc optimiser le Gap, la vitesse du dépôt, la température et finalement le débit d'écoulement de l'encre pérovskite. Pour notre réalisation, nous avons utilisé un débit de 70 ul/mn et une température de 70°C (Remeika, Ono, Maeda, Hu, & Qi, 2018), le gap et la vitesse de dépôt sont réglés respectivement à 100  $\mu\text{m}$  et à 800 mm/s. la couche pérovskite obtenue est recuite pendant 90 mn à 120 °C. La température et la concentration des précurseurs de pérovskite influencent la qualité du film, une température élevée permet un pourcentage de couverture de surface plus grande, cependant, une température basse ralentit l'évaporation du solvant N,N-diméthylformamide (DMF) et affecte le pourcentage de couverture de la surface pérovskite (Ciro et al., 2017). Au cours de la croissance cristalline du film pérovskite sous l'effet de la température, sa couleur est jaune au début puis devienne plus sombre après 60 mn en passant par des phases intermédiaires comme on peut le constater à la figure 5.3, ce changement de couleur est lié à l'évaporation du DMF sous l'effet de la chaleur ce qui favorise la création des cristaux de la couche mince de la pérovskite.

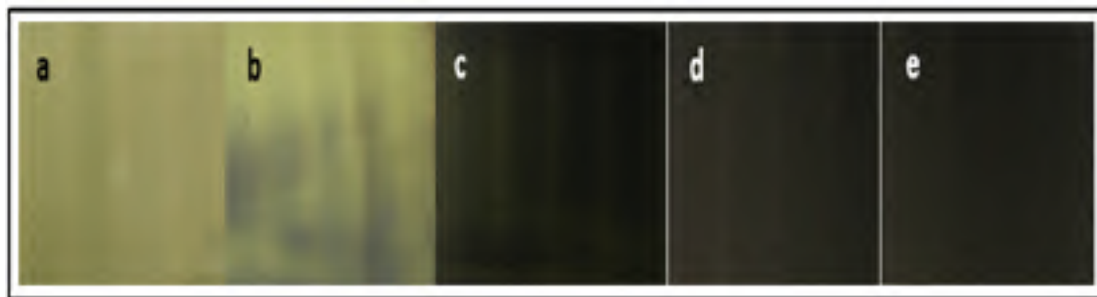


Figure 5.3 Effet du temps de recuit sur la couche pérovskite  
a)  $t=0$ , b) 25 mn, c) 50 mn, d) 75 mn et e) 90 mn

### 5.2.3 Fabrication des couches d'ETL et de l'électrode métallique

Les substrats recouverts de pérovskite sont mis dans une boîte à gants sous une atmosphère inerte (absence de  $H_2O$ ,  $O_2$  et solvant), puis les couches du Fullerène et d'argent sont déposées respectivement en utilisant l'évaporateur thermique. La couche ETL (C60, Solaris Chem) est déposée par évaporation thermique en réglant la température de source à  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  et l'épaisseur de dépôt de la couche à 50 nm. Finalement, une couche de 100 nm d'argent (Ag, Lesker) est déposée pour réaliser l'électrode métallique Ag. La figure 5.4 (2) montre les cellules photovoltaïques fabriquées. On peut constater que la conception de substrat long permet de réaliser 14 cellules de  $2 \times 3\text{ mm}^2$  au lieu de 6 cellules pour les substrats courts. La conception des substrats longs a amélioré d'une part la qualité du dépôt d'une manière significative et d'autre part elle a permis une bonne gestion du temps et de matériaux.

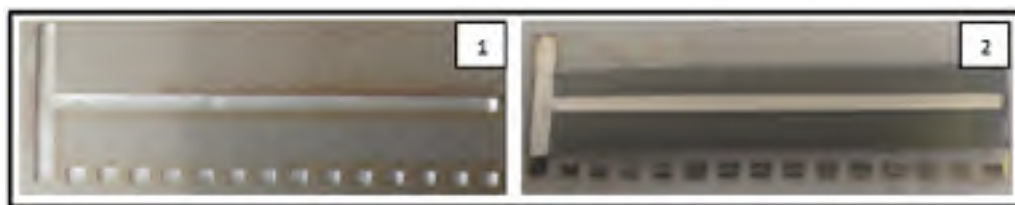


Figure 5.4 (1) masque d'évaporateur thermique, (2) les cellules pérovskites fabriquées sur substrat long par Slot Die

#### 5.2.4 Mesure de l'efficacité de conversion

Dans cette partie, nous allons faire une caractérisation J-V sous éclairage des cellules pérovskites fabriquées. Cette caractérisation permet de déterminer plusieurs paramètres de la cellule, tels que la tension du circuit ouvert, la densité du courant, le facteur de remplissage et le PCE.

Les cellules pérovskites fabriquées, sont transférées à un environnement inerte et sont mesurées sous une radiation solaire standard (AM 1.5). La figure 5.5 montre la caractéristique J-V des cellules pérovskites pour des épaisseurs de la couche active de 220 nm, 300 nm, 360 nm, 400 nm et 480 nm. La mesure nous a permis de voir l'effet de l'épaisseur de la pérovskite sur la tension du circuit ouvert, la densité du courant de court-circuit et le facteur de remplissage. Nous pouvons constater que la caractéristique J-V pour l'épaisseur 300 nm l'emporte sur les caractéristiques J-V des autres épaisseurs et correspond à l'efficacité maximale de 5 %. Le tableau 5.2 résume les paramètres de performance des cellules solaires fabriquées avec des épaisseurs différentes de la couche active. Nous constatons que le PCE passe de 2.08 % pour l'épaisseur de 220 nm à 1.95 % pour 480 nm en passant par un maximum de PCE à 300 nm. Visuellement, cette constatation nous permet de prédire que l'épaisseur optimale est probablement au voisinage de 300 nm. En outre, la caractéristique J-V (figure 5.5) montre que la tension de circuit ouvert maximale de 0.69 V correspond à l'épaisseur de 300 nm, cependant la densité de courant de court-circuit maximale de  $25.09 \text{ mA.cm}^{-2}$  est obtenue pour l'épaisseur de 400 nm, ce que veut dire qu'une épaisseur optimale autre que 300 nm pourrait au moins avoir un  $V_{oc}$  de 0.69 V et une  $J_{sc}$  de  $25.09 \text{ mA.cm}^{-2}$  ce qui pourrait améliorer l'efficacité de la cellule. Pour les valeurs faibles du facteur de forme (tableau 5.2) respectivement pour l'épaisseur de 220 nm (27.365 %) et de 480 nm (26.91 %), sont dues probablement à la présence d'une fuite de charge dans l'épaisseur mince de 220 nm et à la recombinaison des charges plus importante dans l'épaisseur épaisse de 480 nm (Chen, Chen, & Dai, 2015).



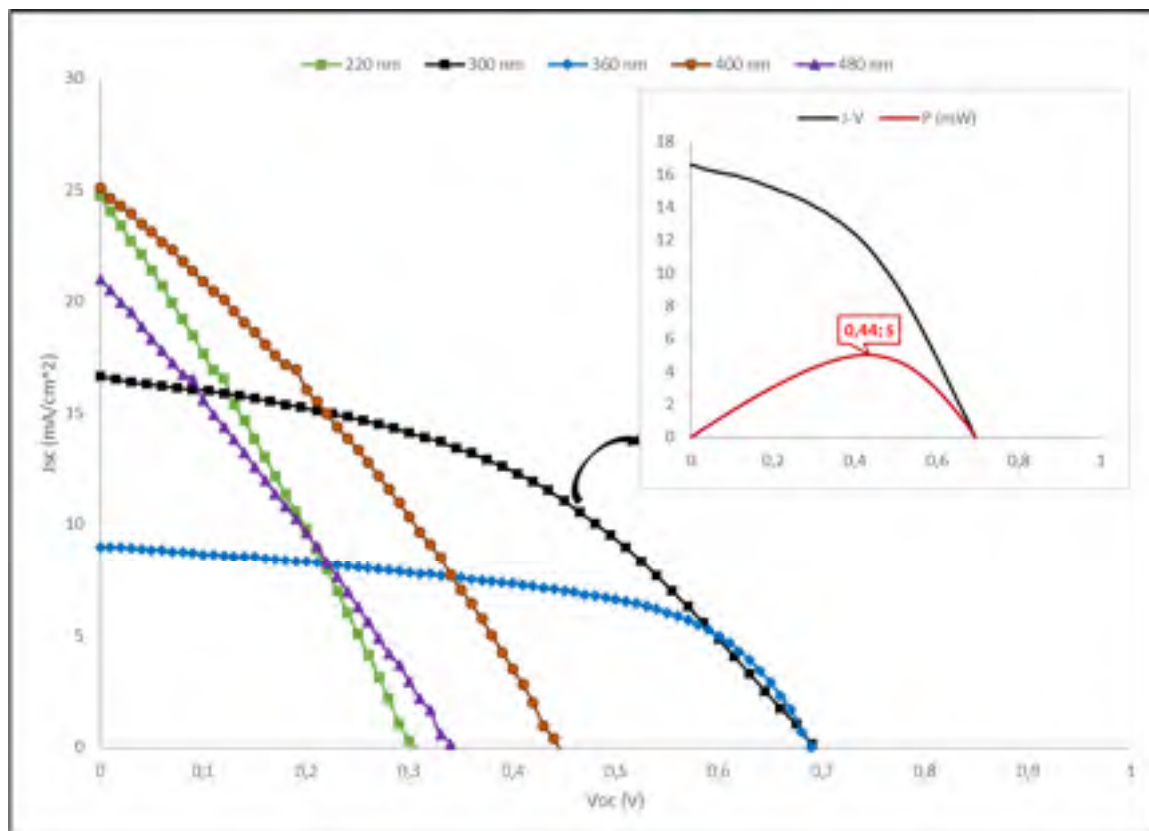


Figure 5.5 Caractéristiques J-V en fonction de l'épaisseur de pérovskite

Tableau 5.2 Paramètres des cellules pérovskites en fonction de l'épaisseur

Épaisseur (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	Fill Factor (%)	PCE (%)
220	0,30	24,74	27,65	2,08
<b>300</b>	<b>0,69</b>	<b>16,65</b>	<b>43,51</b>	<b>5,01</b>
360	0,69	8,98	53,91	3,33
400	0,46	25,09	45,78	3,41
480	0,34	21,00	26,91	1,95

Nous pouvons constater aussi que l'épaisseur 300 nm de la couche active qui correspond au meilleur PCE est différente à celle simulée par SEFOS qui est de 400 nm. La différence entre l'énergie de la bande interdite de l'encre pérovskite 1.57 eV et celle utilisée dans la simulation 1.59 eV est une des raisons qui justifie cet écart entre les deux épaisseurs. L'architecture de la cellule pérovskite ayant la meilleure performance est représentée à la figure 5.6 comme suit :

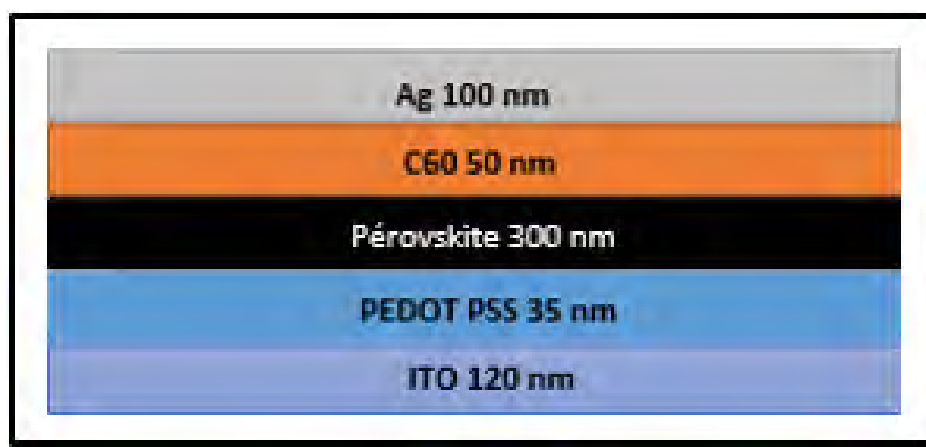


Figure 5.6 Architecture de la cellule pérovskite

### 5.3 Optimisation de la couche pérovskite pour la cellule tandem

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la couche pérovskite sur l'efficacité de la cellule de silicium monocristallin et aussi l'influence du BG de la pérovskite sur la configuration tandem. La combinaison de la pérovskite avec le silicium cristallin peut donner théoriquement des rendements plus élevés avec une technique de fabrication à grande échelle et à coût faible. Néanmoins, ces configurations tandem présentent des limitations, particulièrement au niveau de l'optimisation de la bande interdite, ainsi qu'une meilleure correspondance de la densité de courant qui nécessite une meilleure gestion de photons à proximité de la couche pérovskite (Chung, Singh, Kumar, Alam, & Bermel, 2016, June). Il a été présenté précédemment à la section 1.14 que pour les structures tandem 2T ou 4T, le BG optimal est au voisinage de 1.75 eV. Cependant, dans notre configuration, la pérovskite utilisée est la  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  et son BG 1.57 eV est inférieur à la bande interdite idéale. Cette différence rend la zone d'absorption commune entre les deux éléments plus large, et au lieu que les deux matériaux se complètent

au niveau de l'absorbance, l'interférence spectrale cause une diminution de l'absorption totale de la cellule tandem. Dépendamment du BG de la pérovskite, la zone d'interférence spectrale (zone noire à la figure 5.7) est d'autant plus large que le BG est petit et se rétrécit quand il devient plus grand.

Jusqu'à présent, les cellules photovoltaïques à base de la pérovskite fabriquées par la technique Slot Die, ont des rendements qui se situent en moyennes au voisinage de 8 %. C'est pourquoi il est nécessaire d'évaluer à la fois l'efficacité de la cellule pérovskite et les pertes dues à la réalisation de la cellule tandem, pour pouvoir déterminer la faisabilité de la cellule tandem. Généralement, les pertes sont liées à plusieurs facteurs, tels que la réflexion par les couches supérieures, la couche active et les pertes parasites dues aux recombinaisons (Mailloa et al., 2015).

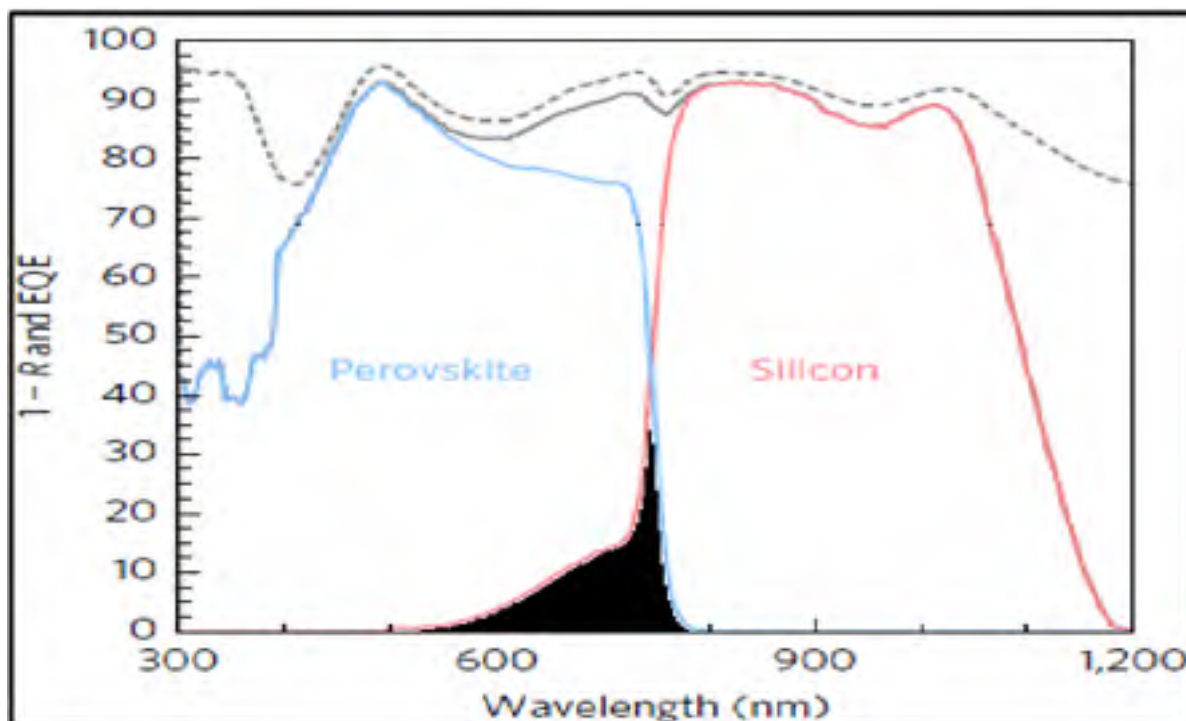


Figure 5.7 Absorbance totale 1-R (ligne grise en pointillé), EQE de la pérovskite (en bleue), EQE silicium (en rouge), EQE totale ligne grise continue  
Adaptée de (Bush et al., 2017)

### 5.3.1 Conception de la cellule tandem

Le silicium et la pérovskite constituent deux matériaux qui peuvent se compléter au niveau de l'absorption du spectre solaire. Le couplage de ces deux matériaux dans une configuration tandem silicium permet de capter un spectre de lumière plus large, en laissant le silicium opérer efficacement dans son spectre d'absorption et de le compléter avec l'absorption du domaine visible et ultraviolet par la pérovskite. La couche supérieure de pérovskite devrait permettre une excellente transmission de la lumière au-dessous de l'énergie de la bande interdite à la couche inférieure de silicium, l'agencement de ces deux cellules est optimal lorsque l'épaisseur de la pérovskite est contrôlée, pratiquement maintenue au-dessous de 500 nm (Lal et al., 2017). Cette gamme d'épaisseur de pérovskite est capable d'absorber une très grande partie de la lumière incidente (S. Albrecht et al., 2016). Dans cette partie, nous allons faire une étude ultime dans la conception de la cellule tandem 4T silicium/pérovskite empilée mécaniquement. Nous nous intéressons à l'optimisation de la couche pérovskite dans la structure tandem 4T. L'avantage de cette architecture c'est que les 2 cellules sont fabriquées indépendamment, cependant elle nécessite 3 électrodes transparentes. Parmi celles-ci, nous allons utiliser l'encre conductrice poly-Ink HC (Poly-Ink, 2018) dans les tests d'optimisation des pertes qui sont dues à l'absorption (section 5.3.4).

### 5.3.2 Effet de l'épaisseur pérovskite sur la structure tandem

La figure 5.8 montre la caractéristique J-V de différentes épaisseurs de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  déposées sur Si monocristallin par Sping Coating. L'objectif de cette étude est de pouvoir optimiser l'effet de l'épaisseur de la pérovskite dans l'architecture tandem 4T. Nous avons mesuré l'efficacité d'une cellule de silicium monocristallin avant et après dépôt de la couche de pérovskite. Nous pouvons constater que l'efficacité décroît au fur et à mesure que l'épaisseur de la pérovskite devient plus épaisse, la couche pérovskite absorbe une partie importante de la lumière et réduit l'absorbance de la cellule inférieure de silicium ce qui cause une dégradation de l'efficacité.

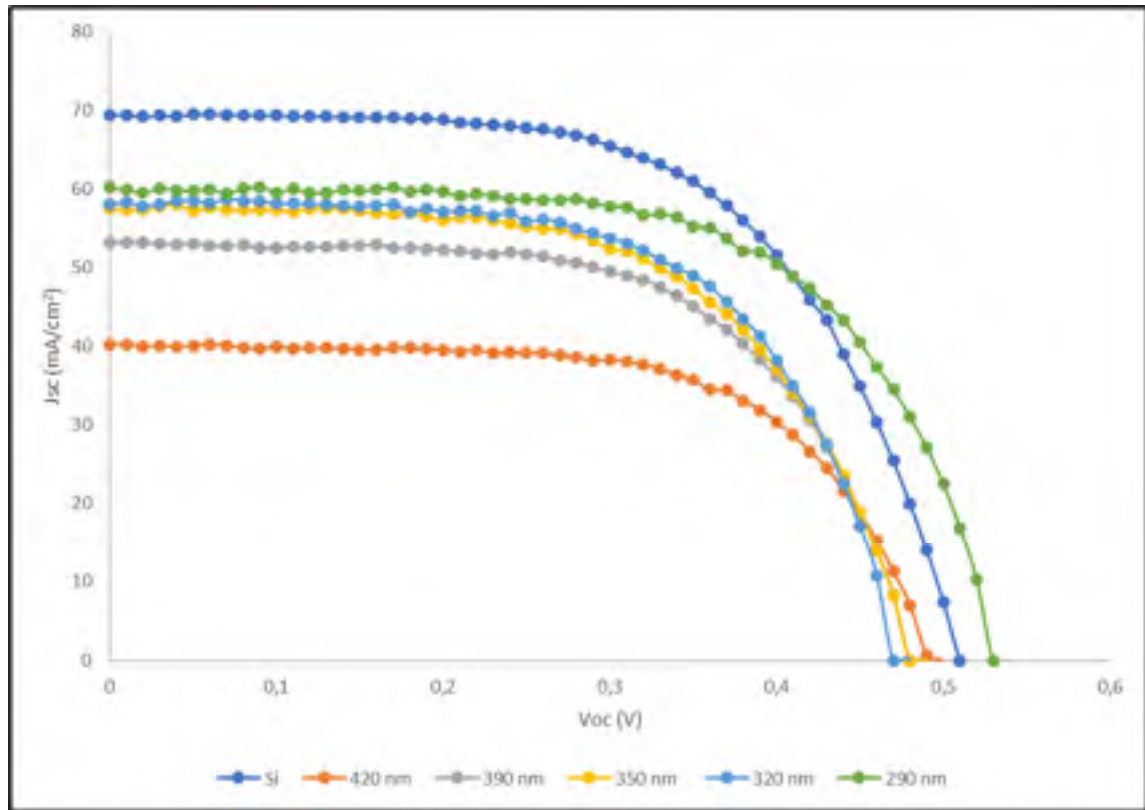


Figure 5.8 Caractéristique J-V du Si sans et avec pérovskite

Le tableau 5.3 montre la mesure de l'efficacité ainsi que son taux de chute avant et après dépôt de la couche pérovskite sur la cellule Si monocristallin. Initialement, l'efficacité de la cellule Si est 21.52 %, après un dépôt d'une couche de 290 nm de pérovskite l'efficacité a légèrement diminuée, cependant, quand l'épaisseur de la couche est au voisinage de 320 nm on constate une réduction dramatique de l'efficacité avec un taux de chute de l'efficacité supérieur à 20%. Au-delà de 320 nm d'épaisseur de la couche pérovskite la baisse devient plus importante et atteint son maximum avec un taux de chute dépassant 40 % à 420 nm. La baisse de l'efficacité est expliquée par le fait que l'épaisseur de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  avec son GAP 1.57 eV absorbe une partie du spectre d'absorption du Si, ce qui réduit l'absorbance de la cellule monocristalline de Si et cause une dégradation progressive de son efficacité. Aussi, dans la figure 5.9 qui représente l'écart de l'efficacité avant et après dépôt de la couche pérovskite de différentes épaisseurs. Nous pouvons constater aussi que l'écart de l'efficacité de la cellule de Si monocristallin avant et après dépôt de la couche pérovskite, augmente régulièrement en

fonction de l'épaisseur. Cependant, la zone marquée dans la figure 5.9 montre la plage d'épaisseur où l'écart est petit de l'efficacité avant et après dépôt de la pérovskite, ce qui pourrait probablement être la plage où se situe l'épaisseur optimale de la couche pérovskite.

Tableau 5.3 Taux de chute de l'efficacité de la cellule Si après dépôt de pérovskite

Épaisseur (nm)	Efficacité Si (%)	Efficacité Si/Pérovskite (%)	Taux de Chute de l'efficacité (%)
420	21,52	12,60	41,45
390	21,52	15,80	26,60
350	21,52	16,60	22,88
<b>320</b>	21,52	17,12	<b>20,46</b>
<b>290</b>	21,52	20,16	<b>6,30</b>

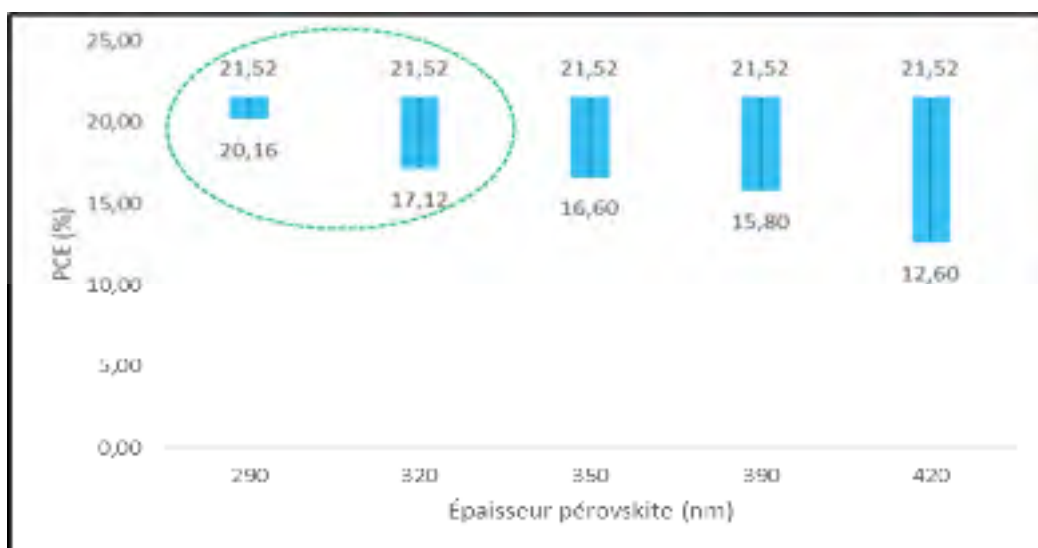


Figure 5.9 Écart de l'efficacité du Si avant et après dépôt de pérovskite

### 5.3.3 Effet de l'épaisseur pérovskite sur les paramètres de la cellule Si

Nous avons déposé différentes épaisseurs de la pérovskite sur la cellule Si monocristallin et nous voulons étudier l'effet sur les paramètres sur celle-ci. La figure 5.10 montre l'influence de l'épaisseur de la couche pérovskite sur la tension du circuit ouvert, la densité de courant de court-circuit, le facteur de remplissage et le PCE. En ce qui concerne les performances de la cellule Si après dépôt de la couche de pérovskite, nous voyons clairement dans la figure 5.10 que la tension de circuit  $V_{oc}$  et le facteur de forme FF sont demeurés pratiquement stables, cependant la densité de courant  $J_{sc}$  s'avère être le paramètre le plus sensible à la variation d'épaisseur. En effet, pour une épaisseur de 420 nm la densité de courant a chuté de 43 %.

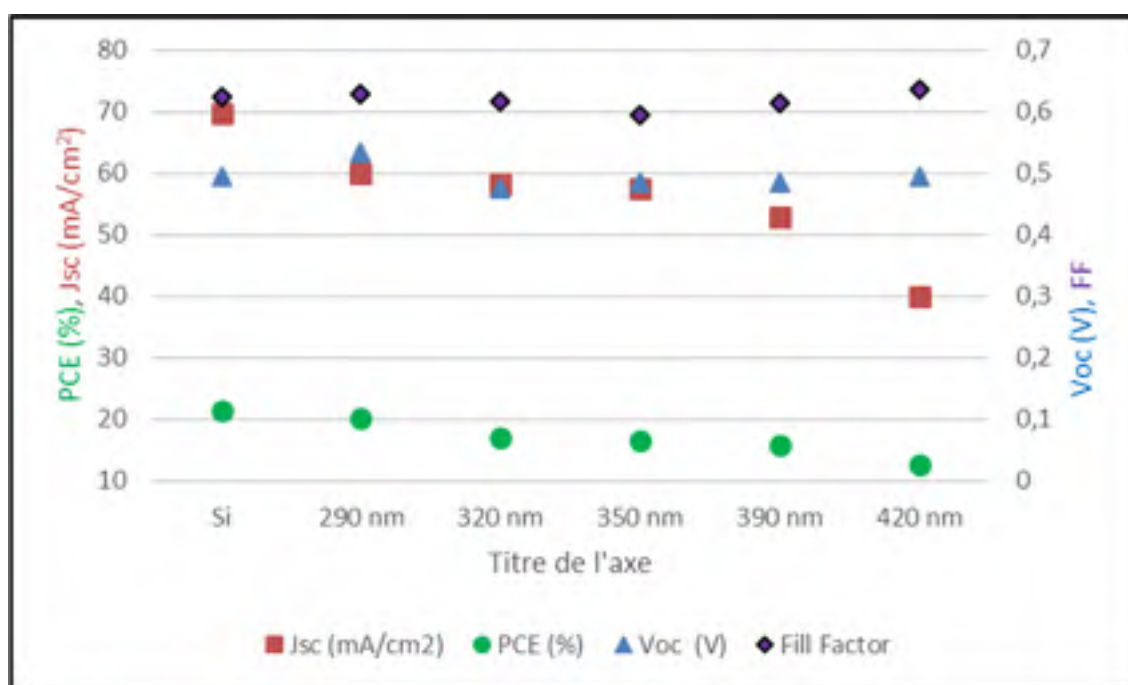


Figure 5.10 Les paramètres  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et PCE, avant et après dépôt de pérovskite

Tel qu'on s'attendait, quand l'épaisseur de la couche de la pérovskite déposée est plus épaisse, plus grande est la lumière incidente perdue. Nous pouvons constater qu'à partir seulement d'une épaisseur de 320 nm la chute de l'efficacité dépasse les 20 % (tableau 5.3). Cette dégradation de l'efficacité devient de plus en plus importante quand l'épaisseur augmente. La

dégradation du PCE rend l'écart de l'efficacité avant et après dépôt de la pérovskite plus large, et il atteint son maximum de 8.92 % pour l'épaisseur de 420 nm (figure 5.9).

Dans le cas de cette étude d'optimisation de l'effet de l'épaisseur sur la structure tandem, si nous négligeons les autres pertes et nous considérons uniquement que celles dues à l'absorption de la couche pérovskite, nous pouvons constater que la plage de fonctionnement optimal de l'épaisseur est comprise entre 290 nm et 320 nm (figure 5.9), qui correspond à une perte d'efficacité maximale de 4.4%. Cette perte représente presque la moitié de l'efficacité moyenne obtenue jusqu'à présent par la technique Slot Die. Ce résultat s'avère important dans la conception de l'architecture tandem 4T, il permet de faire un compromis entre les pertes dues à l'épaisseur et l'apport de la cellule pérovskite. De plus, cette plage de fonctionnement optimale de l'épaisseur, se concorde parfaitement avec ce qui est présenté dans la section 1.14, les configurations tandem avec des BG au voisinage de 1.55 eV ont des épaisseurs optimales de pérovskite au voisinage de 300 nm.

#### **5.3.4 Effet combiné de la pérovskite et des autres couches sur la structure tandem**

Afin d'optimiser les pertes dues à l'absorption de la lumière, nous avons procédé en premier lieu à mesurer l'absorption respective des couches de la PEDOT:PSS, pérovskite, C60 et de l'électrode transparente Poly Ink 9030c déposées sur un substrat d'ITO. Ces mesures sont représentées à la figure 5.11. On peut observer que l'absorbance a quasiment doublé sur la plage du spectre visible, après dépôt du fullerène sur la pérovskite. Cependant, le dépôt de l'électrode poly Ink n'a pas d'effet important sur l'absorption, ce qui pourrait être expliqué par le fait que l'encre poly Ink HC conductive est hautement transparente dans le domaine visible.



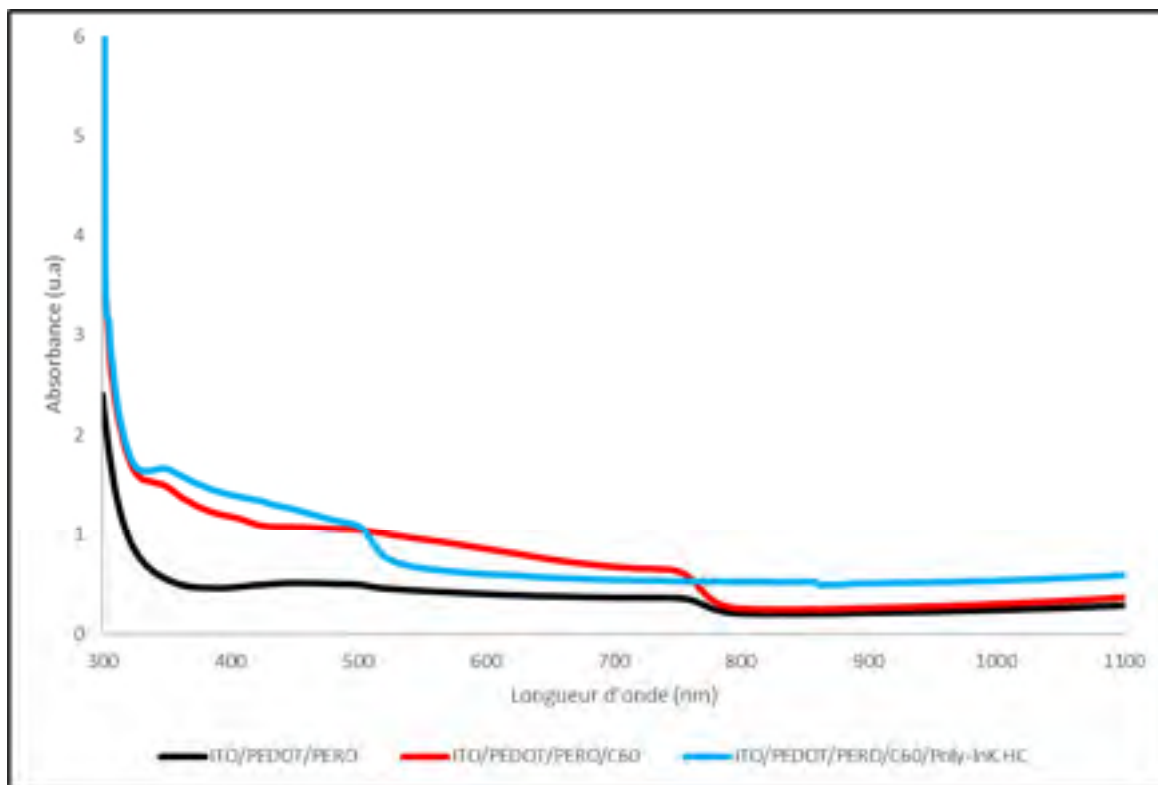


Figure 5.11 Absorption totale des couches PEDOT:PSS, pérovskite, C60 et le Poly-Ink HC déposées sur substrat ITO

En ce qui concerne le test d'absorption pour la cellule combinée silicium/pérovskite, nous avons tenu compte de l'épaisseur optimale de la pérovskite qui est de 290 nm, cette épaisseur garantie la chute la plus faible de l'efficacité. Aussi pour les autres couches nous avons utilisé les épaisseurs optimales telles que 35 nm de la PEDOT:PSS, 50 nm de C60 et pour l'électrode transparente Poly Ink HC nous avons considéré une épaisseur de 120 nm. En tenant compte de ces épaisseurs, nous pouvons constater que l'efficacité initiale de 21.46 % de la cellule Si monocristallin diminue après chaque dépôt de nouvelle couche. La chute la plus importante est constatée après le dépôt de la PEDOT:PSS et de la pérovskite, cette perte est attribuée principalement à la couche pérovskite vue la transmittance élevée de la PEDOT:PSS. Ensuite, la baisse de l'efficacité se poursuit progressivement après dépôt respectif de la couche C60 et de l'électrode transparente Plot Ink HC, ce qui cause en conséquence une diminution de la caractéristique J-V comme illustrée à la figure 5.12.

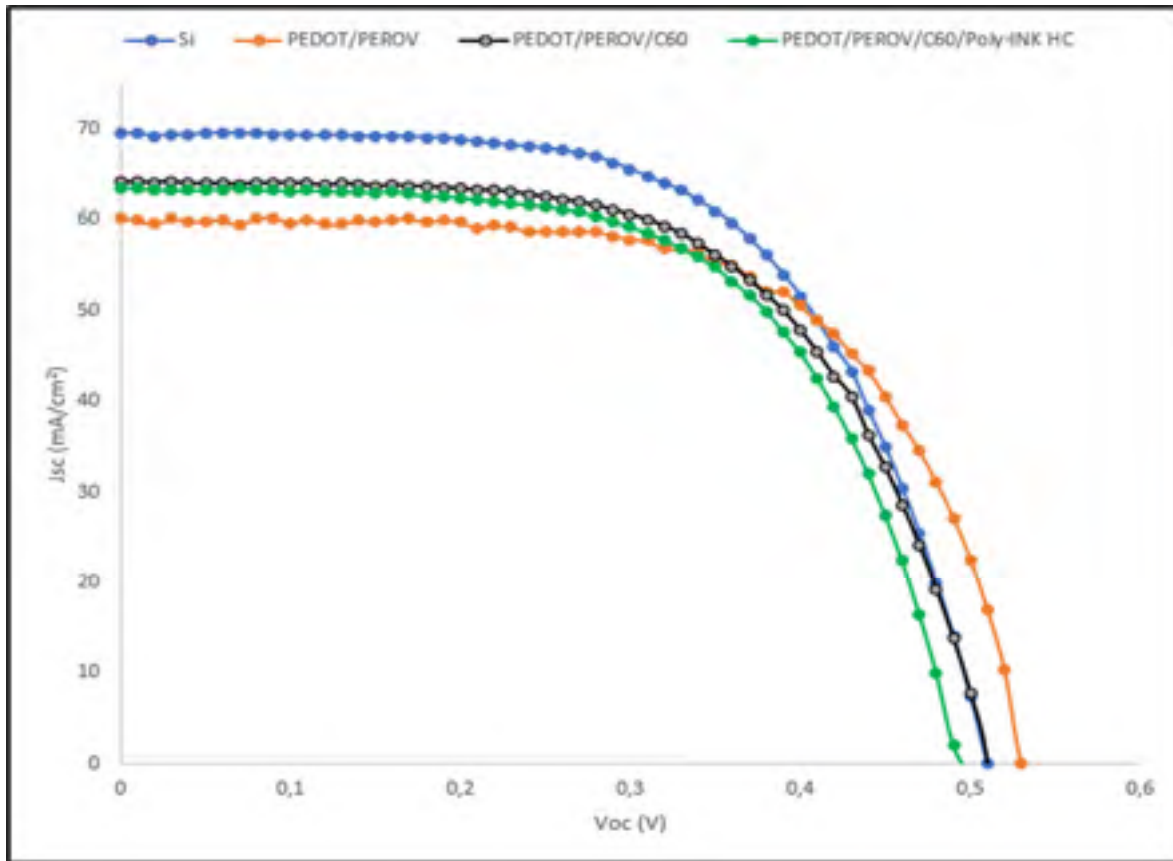


Figure 5.12 Caractéristique J-V de Si après dépôt des couches PEDOT, pérovskite, C60 et le Poly-Ink HC

La figure 5.13 représente la chute de l'efficacité avant et après dépôt des couches de la cellule pérovskite sur la cellule Si monocristallin. À la lumière de ces résultats, nous observons que si les épaisseurs de la cellule pérovskite sont maintenues à leurs valeurs optimales, la chute de l'efficacité causée par l'absorption de la lumière par toutes les couches se situe au voisinage de 11 % (figure 5.13). Cette chute de l'efficacité correspond à une perte de 2.28 % du PCE, la cellule pérovskite fabriquée offre un PCE maximum de 5 % en considérant le parcours aller-retour de la lumière sous l'effet de la réflexion par l'électrode Ag. Dans une configuration 4T, et si nous tenons compte d'un seul parcours de la lumière, l'efficacité que peut offrir la cellule pérovskite serait de 2.5 %. En déduisant toutes les pertes d'absorption estimée à 2.28 %, la cellule pérovskite offre un PCE net de 0.22 %. Cette quantité de puissance, même petite peut

augmenter légèrement l'efficacité de la cellule tandem silicium pérovskite ce qui rend cette architecture réalisable.

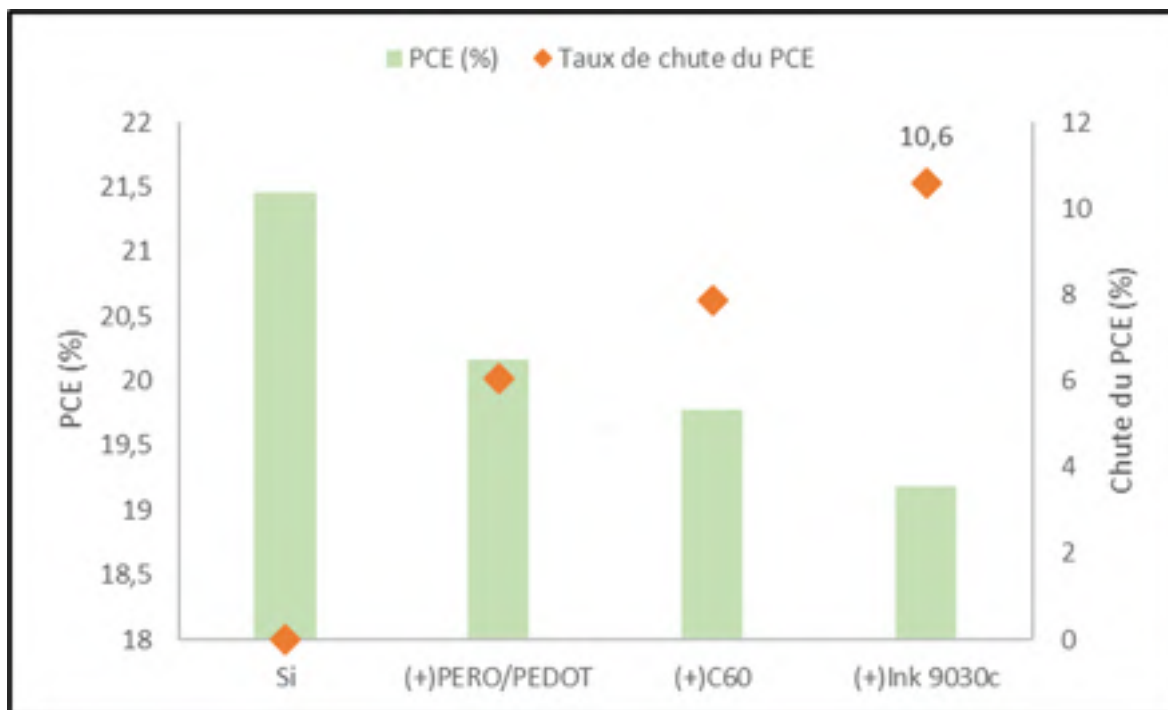


Figure 5.13 Efficacité et taux de chute du PCE de Si, après dépôt des couches de la cellule pérovskite

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé la phase expérimentale en commençant par la photolithographie pour préparer les substrats d'ITO longs, cette étape été bénéfique au niveau de l'uniformité et de la qualité du dépôt de la couche pérovskite par la technique Slot Die. Les couches obtenues étés plus denses et plus uniformes par rapport à celles déposer sur substrats d'ITO courts.

Ensuite, nous avons réalisé et caractérisé la cellule pérovskite. Les résultats obtenus ont montré que la cellule solaire réalisée avec la technique d'impression Slot Die, atteint une efficacité maximale de 5 % que nous pouvons considérer comme acceptable, d'une part vu les résultats

réalisés jusqu'à présent par la technique Slot Die qui se situent en moyenne à 8%. Et d'autre part vu la configuration et le matériel utilisés. L'optimisation de l'épaisseur de la pérovskite, nous laisse déduire que l'épaisseur de 300 nm n'est pas forcément l'épaisseur optimale. Cependant, elle se situe au voisinage de 300 nm. La caractéristique J-V qui correspond à cette épaisseur présente la meilleure tension de circuit ouvert 0.69 V mais pas la meilleure densité de courant par rapport aux autres couches. Une optimisation de l'épaisseur de la couche active pourrait améliorer davantage la densité de courant et par conséquent l'efficacité de la cellule pérovskite. De plus, l'épaisseur de la cellule pérovskite fabriquée est différente à celle simulée par SETFOS. En effet, dans la simulation nous avons considéré un BG de 1.59 eV. Par contre, l'encre pérovskite utilisée dans la fabrication de la cellule possède un BG de 1.57 eV. Cet écart entre les deux justifie l'utilisation d'une épaisseur plus petite dans la fabrication de la cellule pérovskite.

Nous avons vu aussi l'effet du BG et de l'épaisseur des couches de la pérovskite déposées sur la cellule de silicium monocristallin. Une valeur d'énergie interdite optimale au voisinage de 1.75 eV pourrait diminuer davantage les pertes d'absorption de la couche pérovskite par rapport au BG de l'encre utilisée qui est de 1.57 eV ce qui pourrait être bénéfique pour la réalisation de la cellule tandem 4T.

Dans l'étude d'optimisation de l'épaisseur de la pérovskite pour une configuration tandem 4T, les résultats ont montré que la plage de fonctionnement optimal de l'épaisseur devrait être situer entre 290 et 320 nm. Cependant, une épaisseur au-delà de cette plage rend impossible la faisabilité de la cellule tandem 4T vu le PCE obtenu.

Les pertes d'absorption de toutes les couches de la cellule pérovskite y compris l'électrode transparente, ont fait chuter l'efficacité initiale de la cellule silicium monocristallin de 11%, ce qui est équivalent à une perte de PCE de 2.28 % inférieur à l'efficacité maximale de la cellule pérovskite fabriquée, ce qui rend la configuration tandem silicium pérovskite réalisable. Nous pouvons donc conclure de cette étude, que les tests effectués sur l'impact de l'épaisseur des couches sur l'efficacité étés ultimes pour la conception de la cellule tandem. Ils nous ont permis

d'évaluer d'une part la chute d'efficacité causée par l'absorption de toutes les couches de la cellule pérovskite, et d'autre part de prédire la faisabilité de la cellule tandem 4T.



## CONCLUSION

Le travail réalisé dans ce mémoire a pour but de fabriquer des cellules pérovskites imprimées. Ensuite, d'optimiser les couches pérovskites pour la conception des cellules tandems. Au cours de ce projet, une simulation numérique et plusieurs caractérisations ont été réalisées. Les différentes étapes de réalisation de la cellule pérovskite, des résultats de caractérisations et d'optimisations ont été interprétées.

Le premier chapitre a pour but de mettre en contexte la fabrication des cellules pérovskites, en utilisant la technique d'impression. Cette méthode à faible coût pourrait être utilisée pour fabriquer une cellule pérovskite à grande bande d'énergie interdite au-dessus d'une cellule de silicium. Ce qui réduirait grandement les coûts d'une cellule multijonction et améliorer l'efficacité de la cellule tandem.

Une étude de simulation numérique par le logiciel SETFOS a été utilisée, afin d'optimiser la structure de la cellule pérovskite. Cette étude nous a permis de choisir le matériau C60 pour la couche ETL au lieu de PC70BM, aussi pour le choix de Ag au lieu d'AL comme électrode métallique. Nous avons également simulé aussi les paramètres physiques et géométriques qui influencent l'efficacité de la cellule pérovskite, ce qui nous a permis de définir l'épaisseur optimale de la couche active à 400 nm. Les résultats de cette simulation sont présentés au chapitre 3.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'optimisation de l'épaisseur, de la température et du temps du recuit des différentes couches. Nous nous sommes basés sur la technique de spectroscopie ultraviolet visible pour déterminer les épaisseurs optimales, ce pendant pour la pérovskite, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X pour déterminer à la fois la température et le temps de recuit. Il a été constaté que, contrairement à  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{I}_{3-x}$  nécessite un temps de recuit plus long à cause de la présence du chlore, cette caractérisation nous a permis d'optimiser le temps de recuit à 90 mn pour la température de 120 °C.

Finalement dans le dernier chapitre nous avons conçu des substrats personnalisés d'ITO de dimensions 75 mm x 25 mm plus adaptés avec la technique Slot Die. Ce qui nous a permis d'améliorer la qualité de dépôt et d'avoir des couches de pérovskites uniformes et plus denses. Ensuite, nous avons fait une étude d'optimisation de l'épaisseur de la pérovskite. En effet, les résultats obtenus ont confirmé que l'épaisseur 300 nm de la couche pérovskite offre un PCE maximal de 5%, néanmoins, cette épaisseur n'est pas forcément optimale vu les résultats des caractéristiques J-V des autres épaisseurs, ce qui confirme que l'épaisseur optimale de la pérovskite devrait situer au voisinage de 300 nm. En outre, la différence constatée entre l'épaisseur de la couche pérovskite simulée, et celle utilisée dans la fabrication de la cellule pérovskite, est due principalement au fait que le BG simulé 1.59 eV est plus grand par rapport au BG de l'encre utilisée qui est 1.57 eV. L'utilisation d'un BG de la pérovskite plus grand que 1.57 eV ne pourrait qu'améliorer davantage l'efficacité de la cellule pérovskite. L'absence d'indicateur numérique pour afficher avec précision la planéité de la plaque, et aussi la hauteur du gap a rendu le contrôle de l'épaisseur difficile à maîtriser ce qui a limité ce projet.

L'étude d'optimisation de l'épaisseur de la couche pérovskite pour une configuration tandem 4T silicium/pérovskite, a montré que l'utilisation d'une couche de pérovskite d'épaisseur de 300 nm dans une configuration tandem 4T permet d'offrir seulement un PCE de 2.5 % ou lieu de 5 % qui tient compte du retour de la lumière par réflexion sur l'électrode Ag. En considérant les pertes du PCE causées par la cellule pérovskite dans la configuration tandem de 2.28 %, la cellule pérovskite peut offrir un PCE équivalent à 0.22%. Cette étude montre la faisabilité de la cellule tandem silicium /pérovskite avec ces conditions. Une interpolation de ces résultats nous permet de prédire que le PCE de la cellule tandem silicium /pérovskite pourra atteindre 21.68 % (21.46+0.22).



## **RECOMMANDATIONS ET TRAVEAUX FUTURS**

Pour les travaux futurs, je recommande de faire plus d'investigation sur l'optimisation de la température et du temps de recuit de la couche pérovskite. Nous avons constaté que l'épaisseur optimale se situe au voisinage de 300 nm, ce qui rend l'épaisseur de la couche pérovskite un paramètre intéressant à optimiser en conservant la même configuration.

La deuxième recommandation serait de procurer une pérovskite avec une énergie de bande interdite au voisinage de 1.75 eV, ce qui pourrait améliorer à la fois l'efficacité de la cellule pérovskite et celle de la configuration tandem 4T silicium /pérovskite.

Finalement, une modification de l'architecture étudiée de la cellule pérovskite est recommandée s'il n'y a pas d'amélioration significative portée par les deux modifications précédentes.

## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Albrecht, S., Saliba, M., Baena, J. P. C., Lang, F., Kegelmann, L., Mews, M., . . . Rech, B. (2016). Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy & Environmental Science*, 9(1), 81-88. doi: 10.1039/c5ee02965a. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/c5ee02965a>
- Albrecht, S., Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Jäger, K., Korte, L., Hagfeldt, A., . . . Rech, B. (2016). Towards optical optimization of planar monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells. *Journal of Optics*, 18(6), 064012. doi: 10.1088/2040-8978/18/6/064012
- Alem-Boudjemline, S. (2004). *réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques* (Thèse de de doctrat, Université d'Angers, Angers, France). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011294/document>
- Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M. E., & Míguez, H. (2017). ABX<sub>3</sub> perovskites for tandem solar cells. *Joule*, 1(4), 769-793. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435117300910>
- Bernardin, G. A., Davies, N. A., & Finlayson, C. E. (2017). Spray-coating deposition techniques for polymeric semiconductor blends. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 174-180. doi: 10.1016/j.mssp.2017.07.026. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.026>
- Bishop, J. E., Routledge, T. J., & Lidzey, D. G. (2018). Advances in Spray-Cast Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(8), 1977-1984. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00311. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00311>
- Bouchard, M. (2018). *Pérovskites halogénées AMX<sub>3</sub>: synthèse, substitution cationique et étude structurale* (Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, Grenoble, France). Repéré à <https://pdfs.semanticscholar.org/cf6c/de8f26735ba0c934317c4531b87286715481.pdf>
- Brenner, T. M., Egger, D. A., Rappe, A. M., Kronik, L., Hodes, G., & Cahen, D. (2015). Are Mobilities in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites Actually "high"? *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(23), 4754-4757. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02390. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02390>
- Brousse, B. (2004). *Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique*. (Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges,

- France). Repéré à <https://aurora.unilim.fr/theses/nxfile/default/18ec08d7-8895-42e8-841f-8700f4977e59/blobholder:0/2004LIMO0042.pdf>
- Burkitt, D., Searle, J., A. Worsley, D., & Watson, T. (2018). Sequential slot-die deposition of perovskite solar cells using dimethylsulfoxide lead iodide ink. *Materials*, 11(11). doi: 10.3390/ma11112106. Repéré à <http://dx.doi.org/10.3390/ma11112106>
- Bush, K. A., Palmstrom, A. F., Zhengshan, J. Y., Boccard, M., Cheacharoen, R., Mailoa, J. P., . . . Leijtens, T. (2017). 23.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Improved Stability. Repéré à [https://www.researchgate.net/profile/Jonathan\\_Mailoa/publication/313834093\\_236-efficient\\_monolithic\\_perovskitesilicon\\_tandem\\_solar\\_cells\\_with\\_improved\\_stability/links/58d79f27aca2727e5ef90264/236-efficient-monolithic-perovskite-silicon-tandem-solar-cells-with-improved-stability.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Jonathan_Mailoa/publication/313834093_236-efficient_monolithic_perovskitesilicon_tandem_solar_cells_with_improved_stability/links/58d79f27aca2727e5ef90264/236-efficient-monolithic-perovskite-silicon-tandem-solar-cells-with-improved-stability.pdf)
- Chen, Y., Chen, T., & Dai, L. (2015). *Layer-by-layer growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>- xCl<sub>x</sub> for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells* présentée à Advanced Materials, Ohio. doi: 10.1002/adma.201404147. Repéré à <http://case.edu/cse/eche/daigroup/Journal%20Articles/2015/Chen-2015-Layer-by-Layer%20Growth%20of%20CH%203%20NH%203%20PbI%203%E2%88%92x%20Cl%20x%20for%20Highly.pdf>
- Chodos, A. (2009). April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. *APS News-This month in Physics history*. Repéré à <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>
- Chung, H., Singh, R., Kumar, L., Alam, M. A., & Bermel, P. (2016, June). *Characterization and redesign of perovskite/silicon tandem cells* présentée à 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Portland. doi: 10.1109/PVSC.2016.7750349
- Ciro, J., Mejia-Escobar, M. A., & Jaramillo, F. (2017). Slot-die processing of flexible perovskite solar cells in ambient conditions. *Solar Energy*, 150, 570-576. doi: 10.1016/j.solener.2017.04.071. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.071>
- Crispin, X., Jakobsson, F. L. E., Crispin, A., Grim, P. C. M., Andersson, P., Volodin, A., . . . Berggren, M. (2006). The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes. *Chemistry of Materials*, 18(18), 4354-4360. doi: 10.1021/cm061032+. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1021/cm061032+>
- Derbal, H. (2009). *Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées*. (Thèse de doctorat, Université Angers, Angers, France). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00592272/document>

- Di Giacomo, F., Shanmugam, S., Fledderus, H., Bruijnaers, B. J., Verhees, W. J. H., Dorenkamper, M. S., . . . Galagan, Y. (2018). Up-scalable sheet-to-sheet production of high efficiency perovskite module and solar cells on 6-in. substrate using slot die coating. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 181, 53-59. doi: 10.1016/j.solmat.2017.11.010. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.010>
- Drechsel, J., Männig, B., Kozlowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., . . . Pfeiffer, M. (2004). High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures. *Thin Solid Films*, 451, 515-517. Repéré à <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.044>
- El Jouad, Z. (2016). *Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques* (Thèse de doctorat, Université d'Angers, Angers, France).
- Fahrenbruch, A., & Bube, R. (2012). *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier. Repéré à [https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=eh7H-9cz-IoC&oi=fnd&pg=PP1&dq=undamentals+of+solar+cells:+photovoltaic+solar+energy+conversion&ots=wj32glc1Jv&sig=Sx\\_uMi7BbXyqql0XNOe92JDjJnM](https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=eh7H-9cz-IoC&oi=fnd&pg=PP1&dq=undamentals+of+solar+cells:+photovoltaic+solar+energy+conversion&ots=wj32glc1Jv&sig=Sx_uMi7BbXyqql0XNOe92JDjJnM)
- Fluxim, A. (2018). Semiconducting emissive thin film optics simulator SETFOS. Repéré à <https://www.fluxim.com>
- Gergaud, O., Multon, B., & Ahmed, H. B. (2002, august). *Analysis and experimental validation of various photovoltaic system models* présentée à ELECTRIMACS, Montréal. Repéré à [https://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/67/46/69/PDF/Photovoltaic\\_Electrimacs\\_2002.pdf](https://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/67/46/69/PDF/Photovoltaic_Electrimacs_2002.pdf)
- Gheno, A., Vedraïne, S., Ratier, B., & Bouclé, J. (2016).  $\pi$ -Conjugated materials as the hole-transporting layer in perovskite solar cells. *Metals*, 6(1), 21. doi: 10.3390/met6010021
- Giudicelli, E., Martaj, N., Bennacer, R., Cuminal, Y., & Combette, P. (2014). Caractérisation thermique des cellules photovoltaïques multi-jonction par la méthode  $3\omega$ . Repéré à [http://www.sft.asso.fr/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/Congres\\_2014/Communications/8649.pdf](http://www.sft.asso.fr/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/Congres_2014/Communications/8649.pdf)
- Herz, L. M. (2017). Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits. *ACS Energy Letters*, 2(7), 1539-1548. doi: 10.1021/acsenergylett.7b00276
- Jäger, K.-D., Isabella, O., Smets, A. H., van Swaaij, R. A., & Zeman, M. (2014). *Solar Energy: Fundamentals, Technology and Systems*. UIT Cambridge. Repéré à [https://courses.edx.org/c4x/DelftX/ET.3034TU/asset/solar\\_energy\\_v1.1.pdf](https://courses.edx.org/c4x/DelftX/ET.3034TU/asset/solar_energy_v1.1.pdf)

- Jemli, K. (2016). *Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage*. (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01291443/document>
- Jung, M., Ji, S.-G., Kim, G., & Seok, S. I. (2019). Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. *Chemical Society Reviews*. doi: 10.1039/C8CS00656C. Repéré à <https://www.researchgate.net/publication/330107447>
- Jung, Y.-S., Hwang, K., Heo, Y.-J., Kim, J.-E., Lee, D., Lee, C.-H., . . . Kim, D.-Y. (2017). One-step printable perovskite films fabricated under ambient conditions for efficient and reproducible solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 9(33), 27832-27838. doi: 10.1021/acsami.7b05078
- Kim, J.-E., Jung, Y.-S., Heo, Y.-J., Hwang, K., Qin, T., Kim, D.-Y., & Vak, D. (2018). Slot die coated planar perovskite solar cells via blowing and heating assisted one step deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179, 80-86. Repéré à <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.003>
- Kim, J. H., Williams, S. T., Namchul, C., Chu-Chen, C., & Jen, A. K. Y. (2015). Enhanced Environmental Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Blade-Coating. *Advanced Energy Materials*, 5(4), 1401229 (1401226 pp.). doi: 10.1002/aenm.201401229. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201401229>
- Laboratories, E. (2019). Diffraction des rayons X, analyse XRD. Repéré à <http://www.eaglabs.fr/cm/xrd.html>
- Lal, N. N., Dkhissi, Y., Li, W., Hou, Q., Cheng, Y.-B., & Bach, U. (2017). Perovskite Tandem Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(18). doi: 10.1002/aenm.201602761. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201602761>
- Ledee, F. (2018). *Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière* (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, Paris, France). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01960754/document>
- Lee, D., Jung, Y.-S., Heo, Y.-J., Lee, S., Hwang, K., Jeon, Y.-J., . . . Kim, D.-Y. (2018). Slot-die coated perovskite films using mixed lead precursors for highly reproducible and large-area solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 10(18), 16133-16139. doi: 10.1021/acsami.8b02549
- Lei, C., Feng, T., Yixin, W., Shan, G., Weiguo, C., Jinhua, C., & Liwei, C. (2015). Facile preparation of organometallic perovskite films and high-efficiency solar cells using solid-state chemistry. *Nano Research*, 8(1), 263-270. doi: 10.1007/s12274-014-0662-1. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-014-0662-1>

- Mailoa, J. P., Bailie, C. D., Johlin, E. C., Hoke, E. T., Akey, A. J., Nguyen, W. H., . . . Buonassisi, T. (2015). A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Applied Physics Letters*, 106(12), 121105. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1063/1.4914179>
- Malherbe, J.-M. (2019). Le Soleil, notre étoile. Repéré à <https://hal.archives-ouvertes.fr/cel-02107853/document>
- Maynard, B., Qi, L., Schiff, E. A., Mengjin, Y., Kai, Z., Kottokkaran, R., . . . Dalal, V. L. (2016). Electron and hole drift mobility measurements on methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 108(17), 173505 (173504 pp.). doi: 10.1063/1.4948344. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1063/1.4948344>
- Motta, C., El-Mellouhi, F., & Sanvito, S. (2015). Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. *Scientific reports*, 5, 12746. Repéré à <https://www.nature.com/articles/srep12746>
- Nanduri, S. N. R., Siddiki, M. K., Chaudhry, G. M., & Alharthi, Y. Z. (2017, June). *Numerical simulation and performance optimization of perovskite solar cell* présentée à 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Washington. doi: 10.1109/PVSC.2017.8366586. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366586>
- Nazeeruddin, M. K., & Snaith, H. (2015). Methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: A new paradigm in photovoltaics. *Mrs Bulletin*, 40(8), 641-645. doi: 10.1557/mrs.2015.169
- NREL. (2019). Best Research-Cell Efficiency Chart. Repéré à <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Ossila. (2019a). 101 Perovskite Processing Guides. Repéré à <https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-air>
- Ossila. (2019b). Perovskite Precursor Ink (for Air Processing). Repéré à <https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-air>
- Ossila. (2019c). Slot-Die Coating: Theory, Design, & Applications. Repéré à <https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory>
- Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2), 65-72. doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>

- Peng, J., Sun, Y., Chen, Y., Yao, Y., & Liang, Z. (2016). Light and thermally induced evolutional charge transport in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 1(5), 1000-1006. Repéré à <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.6b00393>
- Poly-Ink. (2018). Poly-Ink HC. Repéré à [http://www.poly-ink.fr/images/stories/Docs/Poly-Ink\\_HC\\_information\\_January\\_2018.pdf](http://www.poly-ink.fr/images/stories/Docs/Poly-Ink_HC_information_January_2018.pdf)
- PV, O. (2018). Oxford PV perovskite solar cell achieves 28% efficiency. Repéré à <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-perovskite-solar-cell-achieves-28-efficiency>
- Qiao, H., Han, W., Jia, S., Donghang, Y., Yongli, G., & Junliang, Y. (2016). Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading. *Nanoscale*, 8(9), 5350-5357. doi: 10.1039/c5nr08277c. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/c5nr08277c>
- Qiu, L., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018). Advances and challenges to the commercialization of organic-inorganic halide perovskite solar cell technology. *Materials today energy*, 7, 169-189. Repéré à <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.008>
- Razza, S., Castro-Hermosa, S., Di Carlo, A., & Brown, T. M. (2016). Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. *APL Materials*, 4(9), 091508 (091515 pp.). doi: 10.1063/1.4962478. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1063/1.4962478>
- Remeika, M., Ono, L. K., Maeda, M., Hu, Z., & Qi, Y. (2018). High-throughput surface preparation for flexible slot die coated perovskite solar cells. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 54, 72-79. doi: 10.1016/j.orgel.2017.12.027. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.027>
- Rong, Y., Ming, Y., Ji, W., Li, D., Mei, A., Hu, Y., & Han, H. (2018). Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(10), 2707-2713. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00912. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00912>
- Roth, R. S. (1957). Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>-type compounds. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 58, 75-88. Repéré à [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/58/jresv58n2p75\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/58/jresv58n2p75_A1b.pdf)
- Rousseau, T. (2011). *Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs*. (Thèse de doctorat, Université d'Angers, Angers, France). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00984367/>

- Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J.-M. (2014). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv.*, 1-12. Repéré à <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>
- Shaik, S. (2017). *Modeling and process-structure-property-performance study of perovskite solar cells*. (University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama). Repéré à <http://ir.ua.edu/handle/123456789/3347>
- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 125-146. Repéré à <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>
- Sun, S.-S., & Sariciftci, N. S. (2005). *Organic photovoltaics: mechanisms, materials, and devices*. CRC press. Repéré à <https://books.google.ca/books?id=0RHNYMQmOVsC&pg=PA130&lpg=PA130&dq=absorbance+ITO+120nm&source=bl&ots=5RWFwjvHt&sig=8-pzshy1t3r6skC1GnXcsous1TQ&hl=fr&sa=X&ved=2ahUKEwjG9->
- Verrier, C. (2017). *Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO* (Thèse de doctorat, Grenoble Alpes, Grenoble, France). Repéré à <https://www.theses.fr/2017GREAT110.pdf>
- Werner, J., Niesen, B., & Ballif, C. (2018). Perovskite/silicon tandem solar cells: Marriage of convenience or true love story?—An overview. *Advanced Materials Interfaces*, 5(1), 1700731. doi: 10.1002/admi.201700731. Repéré à <https://doi.org/10.1002/admi.201700731>
- Whitaker, J. B., Kim, D. H., Larson, B. W., Zhang, F., Berry, J. J., van Hest, M. F., & Zhu, K. (2018). Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(11), 2442-2449. doi: 10.1039/c8se00368h
- Yu, Z., Leilaoui, M., & Holman, Z. (2016). Selecting tandem partners for silicon solar cells. *Nat. Energy*, 1(11), 16137. doi: 10.1038/nenergy.2016.137



